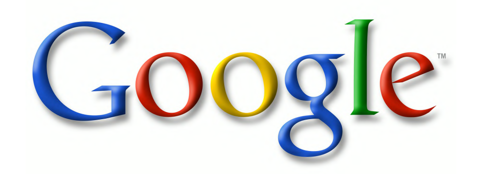

Google



Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Zugleich Organ der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Unter Mitwirkung von

Dr. A. **Bömer**-Münster i. W., Prof. Dr. R. **Emmerich**-München, Dr. J. **Mayrhofer**-Mainz, Prof. Dr. E. **Schaer**-Strassburg, Dr. R. **Sendtner**-München, Dr. W. **Thörner**-Osnabrück, Dr. K. **Windisch**-Geisenheim a. Rh. und Dr. A. **Würzburg**-Berlin

herausgegeben von

Dr. K. v. Buchka, Professor, Regierungsrath u. Mitglied d. Kaiserl. Gesundheitsamtes,

Dr. A. Hilger, Professor a. d. Universität München, Direktor d. K. Untersuchungsanstalt,

Dr. J. König, Professor a. d. K. Akademie, Vorst. d. Versuchsstation Münster i. W.

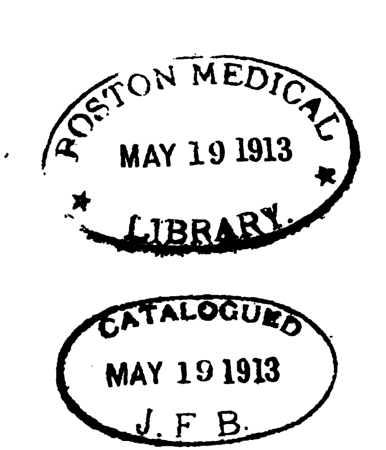
Redaktion:

Dr. A. Bömer, Abtheilungs-Vorsteher der Versuchsstation Münster i. W.

Dritter Jahrgang. 1900.



Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1900.



Inhaltsverzeichniss.

Originalmittheilungen.

Referate.

Ständige Referenten: Prof. L. Aubry-München; Dr. A. Bömer-Münster i. W.; Dr. A. Hasterlik-München; Dr. A. Hebebrand-Marburg; Dr. A. Juckenack-Berlin; Dr. G. Lindau-Berlin; Dr. C. Mai-München; Dr. J. Mayrhofer-Mainz; Dr. C. A. Neufeld-München; Dr. G. Paris-Avellino (Italien); Dr. J. Rammul-Jurjew (Russland); Dr. H. Röttger-Würzburg; P. Sollied-Aas (Norwegen); Dr. G. Sonntag-Berlin; Dr. A. Spiekermann-Münster i. W.; Dr. A. J. Swaving-Goes (Holland); Dr. H. Will-München; Dr. K. Windisch-Geisenheim a. Rhein; Dr. A. Würzburg-Berlin.

Allgemeine Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

Ernährungslehre.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

Forense Chemie.

Fleisch, Fleischwaaren und diätetische Nährmittel.

Eier.

Milch und Käse.

Butter, Speisefette und Oele.

Mehl- und Backwaaren.

Zucker, Zuckerwaaren und künstliche Süssstoffe.

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Honig.

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Gewürze.

Kaffee, Kakao, Thee.

Tabak.

Gährungserscheinungen.

Wein.

Bier.

Spirituosen und Essig.

Konservirungsmittel.

Trink- und Gebrauchswasser.

Abwasser.

Luft.

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Oele, Seifen, Harze, Wachse.

Geheimmittel.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w. Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Fleisch und Fleischwaaren.

Milch und Käse.

Butter, Speisefette und Oele.

Mehl und Backwaaren.

Zucker, Zuckerwaaren und künstliche Süssstoffe.

Gewürze.

Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Wein.

Bier.

Hefe.

Konservirungsmittel.

Mineralwasser.

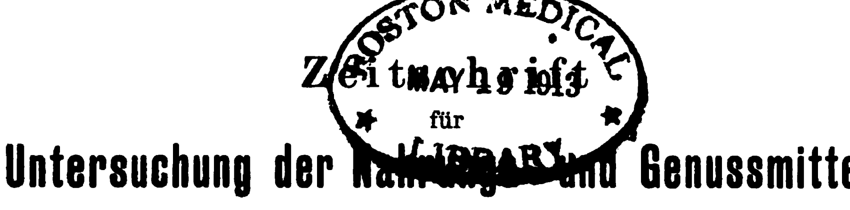
Metalllegirungen und Metallgeräthe.

Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Litteratur.

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.



Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. 12999 **Januar.** **Heft 1.**

Ueber die Untersuchung und Beurtheilung der Teigwaaren des Handels

mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Mehlwaaren.

Von

Dr. **A. Juckenack.**

Mittheilung aus der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in München.

I. Die Beurtheilung der Teigwaaren mit Berücksichtigung der künstlichen Färbung und des Nachweises derselben.

In neuerer Zeit ist ähnlich wie bei anderen Nahrungsmitteln auch bei den Mehlwaaren (Teigwaaren, Suppennudeln, Makkaroni, Fleckerln etc.) die Darstellung immer mehr aus der Küche in die Fabrikationsräume der Industrie verdrängt worden, da sowohl die maschinelle Darstellung die manuelle Geschicklichkeit in Bezug auf gleichmässiges und schönes Aussehen sehr bald übertraf, als auch vor Allem andererseits die wirthschaftlichen Verhältnisse unserer Zeit die Thätigkeit der Frauen in der Küche bei den minderbemittelten Volksklassen höchstmöglichst eingeschränkt haben. Infolgedessen erheischt auch das öffentliche Wohl eine besonders gründliche Ueberwachung der in der Volksernährung eine so wichtige Rolle spielenden Mehlwaaren.

Betrachten wir die im Handel befindlichen einschlägigen Erzeugnisse, so haben wir zwischen zwei Hauptgruppen zu unterscheiden, nämlich den sogenannten Wasser- und Eierwaaren. Bei der Herstellung beider Gruppen ist bekanntlich ein grosser Unfug und zwar der der künstlichen Gelbfärbung eingerissen, und dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass in beiden Fällen die Gelbfärbung einen unreellen Zweck verfolgt. Da nämlich die gelbe Farbe der angeführten Teigwaaren von Natur aus nur lediglich den mit Hilfe von Eiern bezw. Eigelb hergestellten Produkten eigenthümlich ist, wird durch die künstliche Gelbfärbung bei der ersten Gruppe ein nicht vorhandener Eiergehalt vorgetäuscht, während die zweite Gruppe das Aussehen einer eireicheren, also werthvolleren Waare erhält. Da nun ferner durch die künstliche Gelbfärbung beide Gruppen das gleiche Aussehen erhalten, ist es auf Grund der äusserlich wahrnehmbaren Eigenschaften weder dem geübten noch dem Laienauge mög-

lich, der ihm vorgelegten Waare ihren wirklichen Charakter anzusehen. Es bedarf jedoch wohl bei dieser Frage nicht des Hinweises auf das Nahrungsmittelgesetz, nach dem auf Grund des § 10 gegen die Färbung der betreffenden Teigwaaren dann nichts einzuwenden sein würde, wenn dieselbe beim Verkauf in einer jegliche Täuschung ausschliessenden Weise deklarirt wird und keine gesundheitsschädlichen Farben verwendet worden sind.

Bevor wir jedoch die Beurtheilungsfrage weiter verfolgen, wollen wir zunächst die seitens der betheiligten Industrie gegen vorstehende Anschauung erhobenen Einwände prüfen.

Die Thatsache zunächst, dass der Wasserwaare durch die künstliche Gelbfärbung der Schein der Eierwaare, also der werthvolleren Beschaffenheit ertheilt wird, wird im Allgemeinen zugegeben, nur wird dem zuweilen entgegengehalten, dass sich schon aus dem geringeren Preise für das Publikum die Deklaration dafür ergebe, dass ihm hier nicht eine werthvollere Waare verabreicht wird. Mit Recht hat sich jedoch im Allgemeinen der Richter dieser Ansicht nicht zuzuneigen vermocht, trotzdem sie vielleicht etwas Bestechendes in sich schliesst, da ja sonst dem unreellen Geschäftsbetriebe, d. h. dieselbe Waare einmal als Wasserwaare und das andere Mal als Eierwaare abzugeben, Thor und Thüre geöffnet würden, zumal doch der Verkaufspreis jedem Händler freisteht. Das Publikum wird auch in der Mehrzahl der Fälle annehmen, dass, wenn ihm eine scheinbar werthvollere Waare verhältnissmässig billig geboten wird, es sich um einen Konkurrenz- bezw. einen derjenigen Artikel handelt, die der Kaufmann ihm mit möglichst geringem Verdienst abgiebt, um dadurch eine gewisse Verpflichtung zur Deckung anderen Bedarfes dem Käufer aufzuladen.

Gegen die Anschauung der Unzulässigkeit der Gelbfärbung der Eierwaaren lautet ferner im Allgemeinen der Einwand dahin, dass der Farbstoff nicht einen höheren Eiergehalt vortäuschen, sondern lediglich den Zweck haben soll, die Waaren vor dem leichten Verbleichen des natürlichen Eigelbfarbstoffes, des Luteïns, zu schützen. Diese Angaben werden nun leicht hinfällig, weil 1. die Eiernudeln etc. bei geeigneter Aufbewahrung (vor Licht geschützt) ihre natürliche Farbe genügend lange behalten, 2. bei ungeeigneter Aufbewahrung die künstlichen Farbstoffe, welche hier in Betracht kommen, ebenfalls wie das Luteïn, weil sie auch sogenannte organische Farbstoffe sind, verblassen, und 3. die Erfahrung lehrt, dass der bei den sogenannten Eiernudeln des Handels ermittelte Eigelbgehalt fast ausnahmslos nie in der Lage sein würde, Nudeln mit so gelbem, also so eireichem Aussehen zu erzeugen, wie sie bei künstlich gefärbten Eiernudeln angetroffen werden. Dass gerade dieser letzte Punkt, welcher, vorausgesetzt, dass die künstliche Gelbfärbung nicht deklarirt ist, die unreelle Handlungsweise der Täuschung zwecks Erlangung eines grösseren Vermögensvortheils beleuchtet, dem Fabrikanten wohl bekannt ist, geht beispielsweise aus folgender Bemerkung auf einer Rechnung einer Grossfirma hervor, die mir kürzlich zu Händen kam: „Eierschnittnudeln kosten heute, da dieselben nicht mehr wie früher gefärbt werden dürfen und infolgedessen hierzu bedeu-

tend mehr Eier verwandt werden müssen, Mk. 42 p. 100 Pfd. etc." Die Rechnung bietet zugleich einen Beweis für den socialen Erfolg der diesbezüglichen Lebensmittelkontrolle.

Versuchen wir demnach die Teigwaaren des Handels näher zu kennzeichnen, so können wir uns vielleicht in der Weise kurz fassen, dass wir unter „Wasserwaare" die lediglich aus Mehl mit Hilfe von Wasser hergestellten Teigwaaren in Form von Nudeln etc. verstehen, während unter „Eierwaare" die aus vorstehendem Teig mit Hilfe von Eiern und zwar in „greifbarer" Menge hergestellten analogen Suppenwaaren zusammenzufassen sind. Der Ausdruck „in greifbarer Menge" dürfte ferner dahin zu kennzeichnen sein, dass einem Teige mit einem nur sehr geringen Eiergehalt die Bezeichnung „Eierteig" nicht zukommt, sondern nur einem solchen Teig, dessen Eiergehalt in einem gewissen Verhältnisse zu seinem Verkaufspreise steht und demnach den berechtigten Anforderungen des Publikums entspricht. Gerade bei diesem zweiten Punkt ist im Auge zu behalten, dass die Teigwaarenindustrie bis vor nicht allzulanger Zeit eine Hausindustrie jeder Familie war, die durch die obengeschilderten Umstände verdrängt wurde. Das Publikum erwartet daher auch von der Grossindustrie ein seiner eigenen Fabrikation gleichwerthiges bezw. annähernd gleichwerthiges Produkt; und dass die Hausindustrie mit wohl greifbaren Werthen rechnete, beweisen die gebräuchlichsten und geschätztesten Kochbücher. Es ist ja allerdings auch zu berücksichtigen, dass bei der Grossindustrie manche Verluste dadurch entstehen, dass an ihre Produkte höhere Anforderungen in Bezug auf äusseres Aussehen, wie Form, Packung etc. gestellt werden, jedoch steht dem andererseits der vortheilhaftere Einkauf sowie der Nutzen gegenüber, dass gerade das Eigelb in manchen anderen Industriezweigen, die des Eiweisses in grossen Mengen benöthigen, in gewissem Sinne eine Art Nebenprodukt bildet.

So weit nun betreffs des Eiergehaltes meine Erfahrungen, welche sich auf eine sehr grosse Anzahl von zu diesem Zweck vorgenommenen Untersuchungen erstrecken, reichen, so lehren dieselben, dass verhältnissmässig die relativ besten Teigwaaren in den Geschäften angetroffen werden, in denen sie noch selbst als Kleinindustrie hergestellt werden, also bei Konditoren, Bäckern etc. Die Untersuchung dieser Waaren ergiebt im Allgemeinen, soweit es sich um reelle Geschäfte handelt, dass bei einem Detailverkaufspreis von 60 Pfg. für 1 Pfd. im Mittel 4,5—6 Eier auf 1 Pfd. Mehl treffen, während bei einem Preise von 80 Pfg. für 1 Pfd. auch 8 und mehr Eier bezw. eine dieser Zahl entsprechende Eigelbmenge auf 1 Pfd. Mehl beobachtet wurden. Diese Zahlen dürften einige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Eierwaaren geben, wenn man zugleich berücksichtigt, dass der Verkaufspreis der Wasserwaare zwischen 28 und 35 Pfg. für 1 Pfd. schwankt.

Ziehen wir nun endlich in die Beurtheilungsfrage noch den physiologischen Standpunkt hinein, so lehrt die Erfahrung, dass selbst der Laie sich sehr wohl des höheren Nährwerthes sowie auch der grösseren Schmackhaftigkeit der wirk-

lichen Eierwaaren bewusst ist. Um den höheren Nährwerth der Eiernudeln nur kurz anzudeuten, genügt ja schon der Hinweis darauf, dass dem Eiweissgehalt von etwa 12 % der Trockensubstanz des Mehles ein solcher von etwa 48 % in der Trockensubstanz des Hühnereies gegenübersteht, dass die Werthe für Fett in der Trockensubstanz sich ähnlich verhalten wie 1,5 : 46,0 %, dass ferner der Gehalt an organischen Verbindungen der Phosphorsäure in dem Ei ein unverhältnissmässig höherer ist als im Mehle, und dass endlich das thierische Eiweiss, ganz abgesehen von seinem höheren Gehalt im Ei, erfahrungsgemäss bedeutend leichter verdaut und in weit höherem Maasse im menschlichen Körper ausgenutzt wird als das Pflanzeneiweiss, wie es im Mehle geboten wird.

Infolgedessen war es wiederholt das Bestreben der Chemiker, analytische Wege zu finden, die es ermöglichen sollten, den wahren Werth der Eierteigwaaren auf Grund ihrer Zusammensetzung bezw. ihres Eiergehaltes zu ermitteln. Da nun die beiden nächsten Haupttheile dieser Arbeit vorgenannten Zweck eingehend verfolgen, so werde ich in diesem Theile noch auf den Nachweis der künstlichen Färbung zurückkommen.

Da die Erfahrungen der letzten Jahre gelehrt haben, dass gesundheitsschädliche Farbstoffe wie Pikrinsäure, Dinitrokresolkalium, Chromgelb u. a. in der Grossindustrie nicht mehr beobachtet werden und sich höchstens noch sehr vereinzelt durch Unkenntniss in den Kleinbetrieb einschleichen, so wird es sich vorwiegend bei unseren Untersuchungen darum handeln, festzustellen, ob bei den Teigwaaren ein fremder Farbstoff vorliegt oder nicht.

Indem ich bezüglich der Erkennung der einzelnen Farbstoffe auf die einschlägigen Arbeiten von F. Coreil[1]), A. Casali[2]), H. Fleck[3]) u. A. hinweise, gebe ich hier folgendes einfache Verfahren an zur Entscheidung der Frage, ob ein fremder Farbstoff vorliegt oder nicht. Vorausschicken möchte ich jedoch hierzu noch, dass alle von mir bisher beobachteten und zur Gelbfärbung der Teigwaaren Verwendung findenden Farbstoffe in Aether unlöslich waren, während sich bekanntlich das Luteïn, der gelbe Farbstoff des Eigelbes, welches übrigens auch im Weizenmehle anzutreffen ist (vergl. unten S. 6), sehr leicht mit Aether ausziehen lässt. Diese gelbe ätherische Lösung giebt dann mit wässeriger salpetriger Säure die bekannte Th. Weyl'sche Reaktion, d. h. sie entfärbt sich sofort, während Viktoriagelb etc. nicht verändert werden. Andererseits lösten sich die von mir bei Nudeln etc. beobachteten fremden Farbstoffe sämmtlich leicht in 70 %-igem Alkohol, in dem sich natürlich das Luteïn auch löst.

Die Ausführung der Reaktion geschieht in folgender Weise:

Man beschickt zwei Reagensgläser von ca. 25—30 ccm Inhalt mit etwa 10 g möglichst fein gemahlener Teigwaaren und schüttelt das eine mit 15 ccm Aether, das andere bis zur gleichen Höhe mit 70 %-igem Alkohol häufig kräftig durch, verschliesst sie und lässt sie etwa 12 Stunden stehen.

[1]) Journ. Pharm. Chim. 1888 [5], **18**, 394.

[2]) Staz. sperim. agrar. Ital. 1891, **19**, 154.

[3]) Rep. anal. Chem. 1886, 649.

a) Bleibt jetzt der Aether ungefärbt bezw. wird derselbe nur schwach gefärbt, während sich der Alkohol deutlich gelb färbt, so liegt unter allen Umständen ein fremder Farbstoff vor. Man erkennt dies auch in dem Falle noch daran, dass die unter der Alkoholschicht befindlichen Teigwaaren alsdann entfärbt, also weiss sind, während die unter dem Aether befindlichen ihre ursprüngliche gelbe Farbe wegen der Unlöslichkeit des Farbstoffes in Aether behalten haben.

b) Färbt sich sowohl der Alkohol wie der Aether, so kann entweder 1. nur Luteïn oder 2. Luteïn im Zusammenhange mit fremden ätherlöslichen Farbstoffen vorliegen. In diesem Falle verfährt man alsdann wie folgt:

1. Man prüft eine Probe der ätherischen Lösung nach Weyl auf Luteïn. Falls keine vollständige Entfärbung mit wässeriger salpetriger Säure sofort eintreten sollte, würde ein fremder ätherlöslicher Farbstoff vorliegen.
2. Man vergleicht die Farben der unter den Flüssigkeitsschichten befindlichen gemahlenen Teigwaaren. Sind dieselben durch Alkohol entfärbt worden, durch Aether jedoch nicht, so liegt neben dem Luteïn noch ein fremder Farbstoff vor, dessen Nachweis folgendermaassen gelingt: Die mit Aether behandelten Teigwaaren schüttelt man wiederholt mit neuem Aether so lange (etwa 3 mal) aus, bis der Aether farblos, also alles Luteïn entfernt ist. Alsdann schüttelt man die so behandelte Nudelmasse mit 70 %-igem Alkohol wiederholt, wie oben angegeben, um und lässt wieder 12 Stunden stehen. Der fremde, in Aether unlösliche Farbstoff geht jetzt in den luteïnfreien Alkohol und verräth so die künstliche Färbung.

Der nähere Nachweis durch Ausfärben auf Wolle etc. kann dann nöthigenfalls noch nach den üblichen Methoden geschehen.

II. Der qualitative Nachweis von Eidottern in Mehlwaaren.

Der sichere Nachweis von Eidottersubstanz in Mehlwaaren, insbesondere vom Charakter der Nudeln etc., stand bekanntlich stets auf schwachen Füssen. Die erste Methode in dieser Richtung wurde von Thudichum[1]) angegeben und gründete sich auf dem Nachweis der im Dotter vorhandenen Luteïnfarbstoffe. Diese bestehen nach Maly[2]) aus Vitellorubin oder Dotterroth und Vitelloluteïn oder Dottergelb. Im Uebrigen ist über die Luteïne wenig bekannt; wir wissen jedoch, dass sie ausser im Eidotter auch in der Butter, dem Blutserum und im Zellsafte vieler gelber Pflanzentheile vorkommen. Gegen diese Luteïnreaktion sind von S. Bein[3]) und anderen Verfassern Einwände erhoben worden, von deren Wiedergabe ich, trotzdem sie theilweise eine Kritik herausfordern würden, Abstand nehmen will, zumal die ganze Reaktion im Sinne von Thudichum unbrauchbar ist. Bemerken will ich jedoch hierzu, dass der Hauptfehler der Reaktion nicht in den bisher gegen dieselbe angezogenen Beweis-

[1]) Centralblatt medic. Wissensch. 1869, **1**.
[2]) Monatshefte für Chemie 1881, **2**, 356.
[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, **23**, 421.

gründen liegt, sondern darin, dass von vornherein nicht geprüft wurde, ob nicht schon Luteïnfarbstoffe in den zur Teigwaarenfabrikation Verwendung findenden Weizenmehlen vorkommen. Thatsächlich ist es uns gelungen, bei einer ganzen Reihe von französischem wie deutschem Weizengries sowie Weizenmehl erhebliche Luteïnreaktionen nach Thudichum und mit Hilfe der Weyl'schen Reaktion zu erhalten, und besonders stark wurden diese Reaktionen bei zur Nudelfabrikation bestimmten französischen Griesmehlen beobachtet. Demnach bedarf die vollständige Unzuverlässigkeit der Reaktion keiner Erklärung mehr.

Trotzdem hat die Reaktion einen nicht zu unterschätzenden, aber vom Verfasser nicht für diesen Zweck vorgeschlagenen Werth, nämlich, wie oben (S. 4) bereits besprochen wurde, als Hilfsmittel bei dem Nachweis von fremden Farbstoffen in Mehlwaaren.

Mit der Frage des qualitativen Nachweises von Eigelb in Mehlwaaren hat sich später E. Spaeth[1]) eingehender beschäftigt. E. Spaeth hat zur Beurtheilung die Jodzahl des Aetherextraktes herangezogen und kommt zu dem Schluss, dass Proben, die eine Jodzahl von über 98 und einen Gehalt an ätherlöslicher Phosphorsäure von unter 0,005 % haben, kein Eigelb oder höchstens Spuren desselben enthalten. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieser Reaktion, so lange die Teigwaaren reell dargestellt würden, ein orientirender Werth zukommt, jedoch ist in Anbetracht des geringen Fettgehaltes des Weizenmehles von etwa 1 % zu berücksichtigen, dass es einer unreellen Industrie schon durch den Zusatz von $^1/_2$ % eines fremden Fettes, wie beispielsweise des Palmins, möglich ist, Produkte herzustellen, welche den weitgehendsten Anforderungen der Reaktion in Bezug auf die Jodzahl genügen würden. Betreffs der ätherlöslichen Phosphorsäure siehe unten S. 12.

Mein Bestreben beim Nachweise des Eigelbs in Mehlwaaren zielte darauf, einen der Zersetzung beim Lagern etc. nicht anheimfallenden Körper aus dem Eigelb heranzuziehen, der im Mehl nicht vorkommt. Zu dem Zweck wurde das Cholesterin für den qualitativen Nachweis gewählt. Ich habe bereits früher[2]) auf den hohen Cholesteringehalt des Eidotters von 1,92 % der Trockensubstanz hingewiesen. Es entspricht diese Zahl etwa 3 % Cholesterin in dem im Mittel 64,43 % betragenden Rohfett des Eidotters. A. Bömer[3]) beobachtete ferner im selbst dargestellten Eieröl einen Gehalt von 4,497 % Rohcholesterin. In keinem der bisher untersuchten und hier einschlägigen Speisefette wurde auch nur ein annähernd so hoher Cholesteringehalt ermittelt. Stellen wir diesen Werthen den Fettgehalt von nur etwa 1 % des Mehles mit minimalen Spuren von Phytosterin gegenüber, so lässt sich leicht erkennen, dass nur sehr geringe Mengen von Teigwaaren zum Nachweise des Cholesterins und somit der Dotter-

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, 3, 49.

[2]) Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Hühnereies. — Diese Zeitschrift 1899, 2, 905.

[3]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 86.

masse genügen müssen, und dass zwecks Vortäuschung dieser Reaktion durch einen Zusatz von thierischem Fett zu den Teigwaaren Mengen des betreffenden Fettes erforderlich sein müssten, welche den Charakter und die Haltbarkeit der Nudeln etc. bis zur Unverkäuflichkeit beeinflussen würden.

Indem ich nachstehend das Verfahren ausführlich angebe und die zur Beurtheilung zweckdienlich erscheinenden Erläuterungen einflechte, gestatte ich mir zuvor noch zu bemerken, dass es sich empfiehlt, Anfangs eine Kontrollreaktion mit eifreier, also sog. Wasserwaare anzusetzen und sich am besten auch ein eihaltiges Präparat als Vergleichsprobe zu beschaffen. Ferner sind die angegebenen Mengen anzuwendender Substanz für die Ausführung der Farbenreaktionen stets einzuhalten.

Zur Beschaffung einwandsfreier Vergleichsproben empfiehlt es sich, selbst Mehl mit warmem Wasser bezw. unter Zugabe von Eidotter (und zwar von 1—2 Eiern auf 1 Pfd. Mehl) in einer Reibschale zu einem zähen Teig anzustossen, alsdann den Teig auszubreiten, trocknen zu lassen und zu zermahlen. Man prüft alsdann in folgender Weise:

> „Etwa 15 g der zu griesartiger Feinheit gemahlenen Substanz werden in einem Kölbchen mit 30 ccm Aether übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln des Kölbchens mehrere Stunden beiseite gestellt. Alsdann filtrirt man den Aether ab und schüttelt den Rückstand nochmals mit 20 ccm Aether aus, verdunstet die vereinigten Aetherauszüge (unter Zusatz von wenigen Bimssteinstückchen) und erhitzt den Rückstand mit ca. 2 ccm alkoholischer Meissl'scher Kalilauge bis zur vollständigen Verseifung des Fettes. Nach Aufnahme der Seife in ca. 5 ccm Wasser wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohcholesterin, welches nöthigenfalls nochmals gereinigt werden kann, löst man in 12 ccm Chloroform und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile.
>
> Von der einen Hälfte wird das Chloroform verdunstet und der Rückstand zwecks mikroskopischer Untersuchung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Falls Eier in den Teigwaaren vorhanden waren, beobachtet man unter dem Mikroskop rein ausgeprägte Cholesterinkrystalle, wie sie A. Bömer in seiner Arbeit „Ueber die Gewinnung und Krystallform des Cholesterins und Phytosterins aus Fetten“[1]) an der Hand der Abbildungen a, b und c beschrieben hat. Die Krystalle geben ferner folgende bekannte Reaktion: Lässt man vom Rande des Deckgläschens konc. mit $^1/_5$ des Volumens Wasser verdünnte Schwefelsäure zutreten, so schmelzen die Tafeln vom Rande und färben sich karminroth, bei nachträglichem Zusatz von Jodjodkaliumlösung violett.
>
> Die zweite Hälfte der Chloroformlösung wird auf 2 Reagensgläser gleichmässig vertheilt. Zu der im einen Reagensglase befindlichen Chloroformlösung (3 ccm) giebt man etwa 3 ccm konc. Schwefelsäure (Salkowski'sche Reaktion) und lässt 3 Stunden stehen. Bei Abwesen-

[1]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 42.

heit von Eigelb färbt sich das Chloroform von der Berührungszone an aufwärts höchstens schwach rosa, während bei Gegenwart von nur 1 Eigelb auf 1 Pfd. Mehl die Chloroformschicht stark roth gefärbt wird und die unterstehende Schwefelsäure grüngelb fluorescirt. Aus dem zweiten Reagensglase verdunstet man das Chloroform, löst den Rückstand in etwa 3 ccm Essigsäureanhydrid, setzt einige Tropfen konc. Schwefelsäure hinzu und schüttelt alsdann um (Liebermann'sche Reaktion). Bei Abwesenheit von Eigelb tritt eine röthliche, ins blassgrünliche übergehende Färbung auf, während bei Anwesenheit von nur 1 Eidotter auf 1 Pfd. Mehl eine vorübergehende stark rosenrothe, dann tiefblaue bis blaugrüne Farbenreaktion auftritt.

Wie aus den Angaben der Farbenreaktionen ersichtlich ist, wirkt bei der sehr grossen Empfindlichkeit des Cholesterins bezw. Phytosterins die dem Mehl entstammende Spur Phytosterin in geringem Maasse störend, jedoch, wie man sich durch Kontrollversuche leicht überzeugen wird, nur dem ungeübten Auge. Ganz abgesehen von dem alle Zweifel ausschliessenden mikroskopischen Bilde, in dem das Phytosterin im Verhältniss zum Cholesterin gar nicht in Betracht kommt, liefern auch die keine Mühe verursachenden Farbenreaktionen dem durch einmalige Ausführung an entsprechenden Kontrollproben geübten Auge nicht zu unterschätzende Anhaltspunkte. Bemerkt sei ferner noch, dass es sich empfiehlt, bei der Ausführung der Farbenreaktionen die angegebenen Mengenverhältnisse einzuhalten, während für die mikroskopische Untersuchung unter Umständen die Anwendung einer grösseren Menge Substanz zweckdienlich erscheinen kann.

Im Uebrigen verweise ich betreffs des sicheren Nachweises von Eigelb in Mehlfabrikaten auch auf den folgenden Abschnitt dieser Arbeit.

III. Die quantitative Bestimmung von Hühnereiern bezw. Eigelb in Mehlwaaren.

Die erste Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Lebensmitteln veröffentlichte S. Bein[1]) im Jahre 1890 und nannte sein Verfahren eine „exakte Methode". Bein ging von der Voraussetzung aus, dass bei der Behandlung eigelbhaltiger Lebensmittel mit Aether die phosphorsäurehaltigen Körper Lecithin und Glycerinphosphorsäure in Lösung gingen, so dass sich mit Hilfe einer Phosphorsäurebestimmung im in geeigneter Weise veraschten ätherischen Extrakte unter Zugrundelegung der Gobley'schen Werthe von 7,2 % Lecithin und 1,2 % Glycerinphosphorsäure für das Eigelb aus je 1,129 g ätherlöslicher Phosphorsäure 100 g angewandtes Eigelb berechnen. Ein Beweis für diese Annahme ist seitens genannten Autors bisher nicht erbracht worden und kann auch, wie ich vorausschicken will, nie erbracht werden, wie die Ergebnisse meiner bereits erwähnten früheren Arbeit[2]) beweisen.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, **23**, 423.

[2]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 905.

H. Salzmann[1]) unterzog 1893 die Angaben Bein's einer berechtigten Kritik, indem er fand, dass die aus den Eiernudeln in den Aetherauszug übergehenden Phosphorsäuremengen nicht mit Sicherheit auf die in den Nudeln vorhandenen Mengen Eisubstanz schliessen lassen. Salzmann scheint daher vorläufig den Aetherextraktmengen zur Beurtheilung grössere Bedeutung beizulegen, trotzdem er sich der Schwankung des Fettgehaltes verschiedener Weizenmehle wohl bewusst ist.

Bei meinen Studien zur Lösung der in diesem Theile der Arbeit gestellten Frage habe ich jedoch, theils aus dem vorerwähnten Grunde, theils auch deshalb, weil die Aufstellung von Normalzahlen für Rohfett bei Eierwaaren einer unreellen Industrie Handhaben zur Täuschung bieten würde, von einer weiteren Nutzbarmachung dieses Werthes Abstand genommen. Ich bin vielmehr zu der Ueberzeugung gekommen, dass eine vollständige Analyse, die sich auf alle wesentlichen Bestandtheile der Waare zu erstrecken hätte, in ihrem Gesammtbild mehr Anhaltspunkte für die Beurtheilung bieten würde. Allerdings ist hierbei wohl zu berücksichtigen, dass wir im Mehl, abgesehen von den Kohlenhydraten, die wichtigen Theile, wie Eiweissstoffe, Lecithine, Phosphate, Fett u. a. ebenso wie in allen Samenprodukten also auch im Ei haben, nur mit dem Unterschiede, dass im Ei vorerwähnte Körper in viel koncentrirterer Form (namentlich auf Trockensubstanz bezogen) vorliegen, die andererseits durch die Art der Mischung mit Mehl abgeschwächt wird.

Bevor ich die Ergebnisse der in dieser Richtung angestellten Untersuchungen mittheile, will ich mich noch den Lecithinen zuwenden.

Unter Zugrundelegung der bei meiner Arbeit über die Zusammensetzung des Hühnereies gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse bin ich der Frage der Verwendbarkeit der Lecithinphosphorsäure zur Beurtheilung eihaltiger Mehlwaaren aufs Neue nahegetreten, zumal die Lecithinphosphorsäure ein Faktor ist, der nicht durch unreelle Massnahmen vorgetäuscht werden kann, und der, selbst vorerwähnten Fall als möglich angenommen, jedenfalls alsdann im Gesammtbilde der Analyse Klärung schafft.

Von den früheren Befunden ausgehend, dass im Eidotter 9,35 % Lecithin (als Distearyllecithin berechnet) vorhanden sind und dass hiervon ca. 58 % ätherlöslich, also freies Lecithin und ca. 42 % durch heissen Alkohol abspaltbares, also an Vitellin gebundenes Lecithin sind, ferner unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das durch längeres Aufbewahren im trockenen Zustande (wie in den Nudeln etc.) in Aether schwer löslich gewordene freie Lecithin in heissen Alkohol leicht übergeht, habe ich ein Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Extraktion des Lecithins mit heissem absolutem Alkohol beruht.

Bei der Berechnung der dem gefundenen Lecithinphosphorsäuregehalt entsprechenden Mengen Eigelb wurde dann ferner den Verhältnissen der Praxis Rechnung getragen, indem:

[1]) Pharm. Centrh. 1893, **34**, 174.

1. den Berechnungen die mittlere Zusammensetzung des Hühnereies (aus 16 g Dotter und 31 g Weiss) zu Grunde gelegt wurde;

2. der von mir ermittelte Gesammtlecithingehalt des normalen einschlägigen Weizenmehles Berücksichtigung fand;

3. sowohl die Herstellung der Teigwaaren mit Gesammteiinhalt als auch nur mit Eigelb, welches bekanntlich für sich Handelsartikel ist, in Erwägung gezogen wurde;

4. der Ei- bezw. Eigelbgehalt nicht auf Stückzahl in 1 Pfund Nudeln, sondern auf die bei der Herstellung der Teigwaaren auf je 1 Pfund Mehl verwandte Anzahl Eier berechnet wurde, weil kein Teigwaarenfabrikant in der Weise den Eiergehalt deklarirt, dass er angiebt, in 1 Pfund der Teigwaaren ist eine bestimmte Anzahl Eier, sondern sagt, bei der Herstellung wurde zu je 1 Pfund Mehl die angegebene Anzahl Eier bezw. Eigelb verwandt.

Diese Berechnung wurde auf Grund folgender Ueberlegung ausgeführt. Haben wir nach der unten näher angegebenen Methode den Lecithin-Phosphorsäurewerth in den Teigwaaren genau ermittelt und denselben auf 100 Theile der Trockensubstanz der angewandten Waare berechnet, so finden wir aus der Tabelle Seite 11 die Anzahl Eier bezw. Eidotter, welche bei der Herstellung der Teigwaaren zu je 1 Pfund Mehl zugesetzt wurden. Diese Tabelle wurde unter Berücksichtigung aller vorerwähnten Punkte auf folgende Weise ermittelt:

Bedeutet x den Procentgehalt an Lecithin-Phosphorsäure der Trockensubstanz von Eierteigwaaren, bei deren Herstellung zu je 1 Pfund Mehl eine Anzahl von a Eiern mit Gesammteiinhalt Verwendung fanden und x_d den entsprechenden Werth, jedoch mit dem Unterschiede, dass statt der a ganzen Eier nur a_1 Eidotter zur Fabrikation genommen wurden, so ist:

Formel I (für den Gesammteiinhalt) $$x = \frac{100 \cdot \left(\frac{0{,}0225 \cdot 5 \cdot M}{100} + 0{,}1316 \cdot a\right)}{5 \cdot M + a \cdot E}$$

Formel II (für Eidotter) $$x_d = \frac{100 \cdot \left(\frac{0{,}0225 \cdot 5 \cdot M}{100} + 0{,}1316 \cdot a_1\right)}{5 \cdot M + a_1 \cdot D}$$

In diesen Formeln ist:

M: der mittlere Werth für die Trockensubstanz in 100 g feinem Weizenmehl, also = 86,95 g;

E: der mittlere Werth für die Trockensubstanz eines Durchschnittseiinhalts (mit 16 g Dotter und 31 g Weiss), also = 12,375 g;

D: der mittlere Werth für die Trockensubstanz eines mittelgrossen Eidotters von 16 g, also = 7,835 g;

a: die Anzahl der verwendeten ganzen Eier;

a_1: - - - - Eidotter;

0,0225: der mittlere Procentgehalt der Trockensubstanz feinen Weizenmehles an alkohollöslicher Lecithin-Phosphorsäure;

0,1316: der mittlere Gehalt an alkohollöslicher Lecithin-Phosphorsäure in einem Eiinhalt bezw. auch in einem Eidotter.

Tabellen zur Ausmittelung

der bei der Herstellung von Eierteigwaaren (Nudeln etc.) auf je ein Pfund feines Weizenmehl verwandten Stückzahl von A. Gesammthühnereiern, B. Hühnereigelb.

Die Werthe geben Procente der Trockensubstanz der Eierteigwaaren an. Die Berechnung geschah unter Anwendung der vorstehend (S. 10) erläuterten Formeln.

Folgende Mittelwerthe wurden diesen Formeln zu Grunde gelegt:

		Trockensubstanz	Gesammt-Phosphorsäure	Lecithin-Phosphorsäure
Der Inhalt eines mittelgrossen Hühnereies beträgt:	16,0 g Eidotter mit	7,835 g	0,2046 g	0,1316 g
	31,0 - Eiweiss -	4,540 -	0,0097 -	0,0000 -
	47,0 g Gesammtinhalt	12,375 g	0,2143 g	0,1316 g

Die Mittelwerthe für die bei der Nudelfabrikation Verwendung findenden feinen Weizen- bezw. Weizengriesmehle sind:

Wasser = 13,05 % oder Trockensubstanz = 86,95 %,

ferner in der Trockensubstanz:

Asche = 0,46 %, Gesammt-Phosphorsäure = 0,23 %, Lecithin-Phosphorsäure = 0,0225 %, Stickstoffsubstanz = 12,00 %.

Beim Ablesen der Werthe aus den Tabellen sind Bruchtheile von Eiern stets auf halbe oder ganze Eier nach oben abzurunden, da nicht ausgeschlossen ist, dass kleinere Eier Verwendung fanden.

Tabelle A
Bei Verwendung des Gesammteiinhaltes.

Stückzahl Eier auf 1 Pfd. Mehl	Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel: Asche %	Gesammt-Phosphorsäure %	Lecithin-Phosphorsäure %	Stickstoffsubstanz %
1 Ei	0,565	0,2716	**0,0518**	12,99
2 Eier	0,664	0,3110	**0,0786**	13,92
3 -	0,758	0,3482	**0,1044**	14,81
4 -	0,848	0,3834	**0,1289**	15,64
5 -	0,933	0,4172	**0,1522**	16,44
6 -	1,013	0,4490	**0,1744**	17,20
7 -	1,090	0,4795	**0,1954**	17,93
8 -	1,163	0,5086	**0,2155**	18,62
9 -	1,234	0,5362	**0,2348**	19,28
10 -	1,300	0,5626	**0,2531**	19,91
11 -	1,364	0,5880	**0,2707**	20,50
12 -	1,426	0,6123	**0,2875**	21,09

Tabelle B
Bei Verwendung von Eidotter.

Stückzahl Eidotter auf 1 Pfd. Mehl	Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel: Asche %	Gesammt-Phosphorsäure %	Lecithin-Phosphorsäure %	Stickstoffsubstanz %
1 Ei	0,488	0,2720	**0,0518**	12,37
2 Eier	0,516	0,3127	**0,0801**	12,73
3 -	0,542	0,3520	**0,1075**	13,07
4 -	0,568	0,3901	**0,1339**	13,41
5 -	0,593	0,4268	**0,1594**	13,73
6 -	0,617	0,4625	**0,1842**	14,05
7 -	0,640	0,4968	**0,2081**	14,34
8 -	0,662	0,5301	**0,2313**	14,63
9 -	0,683	0,5622	**0,2537**	14,91
10 -	0,705	0,5937	**0,2755**	15,19
11 -	0,725	0,6239	**0,2966**	15,46
12 -	0,745	0,6533	**0,3171**	15,71

Demnach ist mit Hilfe der nach vorstehenden Formeln berechneten Tabellen aus den nach unserer Methode gefundenen und auf Procente der Trockensub-

stanz angegebenen Lecithin-Phosphorsäurewerthen unmittelbar die bei der Herstellung der Waare auf je 1 Pfund Mehl verwendete Anzahl Eier bezw. Eigelb abzulesen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich empfiehlt, bezw. dass es im Interesse einer gerechten Beurtheilung nothwendig ist, bei den ermittelten Werthen, welche zwischen zwei Zahlen der Tabelle liegen, thunlichst die Anzahl der Eier für das Gutachten nach oben abzurunden, weil die Tabellen mit Werthen für die Durchschnittsgrösse von Hühnereiern berechnet wurden und es daher nicht ausgeschlossen ist, dass bei der Fabrikation kleinere Eier zur Verwendung gelangten.

Vorstehende Berechnungen zeigen ausserdem, dass sich, je nachdem, ob ganze Eier oder nur Eidotter dem Mehl zugesetzt wurden, auch die Werthe für die verschiedenen Eisubstanzen verschieben müssen. Es ist daher aus dem ermittelten Lecithin-Phosphorsäurewerthe nicht direkt abzulesen, welche der Tabellen A oder B, Seite 11 in Betracht kommt, sondern es ist hierzu das Bild der Gesammtanalyse erforderlich. Da es sich jedoch in den meisten Fällen der Untersuchungen lediglich um die Frage des annähernden Eigehaltes handelt, reicht die Festlegung des Lecithin-Phosphorsäurewerthes aus.

Nachfolgend werden wir aus einigen Beispielen an Nudeln, welche zuerst mit Aether und darauf mit Alkohol extrahirt wurden, sehen, wie unbrauchbar die Aetherextraktion zur Bestimmung der Lecithin-Phosphorsäure ist.

No.	In der Trockensubstanz der Teigwaaren (Nudeln)					Es sind also in Aether von der Gesammt-Lecithin-Phosphorsäure nur löslich gewesen	Bemerkungen.
	Gesammt-Phosphorsäure %	Direkt durch Aether extrahirbare Phosphorsäure %	Nach der Aetherextraktion in Alkohol lösliche Phosphorsäure %	Gesammte in Alkohol lösliche Phosphorsäure %	In Alkohol unlösliche Phosphorsäure %	%	
1	0,3590	0,0152	0,0619	0,0771	0,2819	**19,71**	Mehrere Monate alte Waare.
2	0,3875	0,0243	0,0652	0,0895	0,2980	**27,17**	
3	0,4561	0,0699	0,0807	0,1506	0,3055	**46,41**	Mehrere Wochen alte Waare.
4	0,6026	0,1083	0,1251	0,2334	0,3692	**46,37**	

Diese Tabelle lehrt Folgendes:

1. Die Aetherextraktion ist eine höchst unvollkommene, da, abgesehen von dem an Vitellin gebundenen Lecithin auch nicht einmal das freie Lecithin, welches rund 58 % des Gesammtlecithins des Eidotters ausmacht, gefunden wird.
2. Durch längeres Lagern wird ein Theil des freien Lecithins zwar in Aether schwer löslich bezw. unlöslich, geht jedoch bei der Behandlung mit heissem Alkohol leicht in diesen über.

In den oben angegebenen Formeln wurde ferner, wie ersichtlich, der Gesammtlecithingehalt des Weizenmehles (durch Extraktion mit Alkohol erhalten) berücksichtigt. Dass im Weizenmehl ebenso wie im Eidotter ein erheblicher Theil des Lecithins an Albumine gebunden ist, erhellt daraus, dass mit

Aether nur 0,005 % Phosphorsäure extrahirt werden, während in heissen Alkohol 0,0225 % Phosphorsäure der Trockensubstanz übergehen.

Betreffs der Ausführung der Phosphorsäurebestimmung in alkoholischen wie ätherischen Extrakten ist sowohl eine direkte Verbrennung der fettreichen Substanz mit Soda und Salpeter als auch eine Zersetzung derselben mit Salpeter-Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden. Beiden Verfahren können wir nicht das Wort reden. Die einfachste und genaueste Methode ist die, den Aether- bezw. Alkoholrückstand mit starker alkoholischer Alkalilauge (Meissl'scher Lauge) zu verseifen, alsdann die Seifenlösung in einer Platinschale einzudampfen, zu trocknen und zu glühen. Der Rückstand wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und in bekannter Weise weiter behandelt. Da bei dieser Methode ausser dem Fett auch das Lecithin verseift wird, geht auch alle Phosphorsäure an Alkali; da ferner aller Phosphor fünfwerthig vorliegt, ist ein Zusatz von Oxydationsmitteln überflüssig. Eine Reduktion von an Alkali gebundener Phosphorsäure kann aber nach meinen früheren Ausführungen beim Veraschen auch ohne Zusatz von Salpeter nicht stattfinden.

Die Methode zur Bestimmung der Lecithinphosphorsäure in Mehlfabrikaten gestaltet sich demnach wie folgt:

> „Etwa 35 g möglichst fein gepulverter[1]) (zerstossener bezw. gemahlener und nöthigenfalls gesiebter) Teigwaaren werden mit kleinen Flöckchen von Asbest oder entfetteter Watte gemischt in eine Patrone gegeben, deren unterer Theil mit reiner Watte umwickelt ist, um ein Mitreissen des Mehles durch abhebernden Alhohol zu verhindern. Mit der Patrone beschickt man einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat und steckt zugleich neben dieselbe ein Thermometer. Den absoluten Alkohol und einige Bimssteinstückchen enthaltenden Extraktionskolben erhitzt man auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz über freier Flamme und hält den Alkohol in lebhaftem Sieden. Falls auf diese Weise nicht erreicht werden sollte, dass sich die Temperatur des Alkohols im Extraktionsapparat um 55—60° bewegt, so ist der Theil des Apparates, soweit er die Patrone einschliesst, zwecks Isolirung zu umwickeln. Nach 10—12 Stunden ist die Extraktion beendet. Der nach dem Abdestilliren des absoluten Alkohols verbleibende Rückstand wird mit etwa 5 ccm Meissl'scher alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser gelöst und in eine Platinschale gespült. Nach dem Verdunsten des Wassers, Trocknen und Veraschen des Rückstandes wird in der salpetersauren Lösung desselben die Phosphorsäure mit salpetersaurem Ammoniummolybdat gefällt und in üblicher Weise als pyrophosphorsaure Magnesia ($Mg_2P_2O_7$) zur Wägung gebracht. Nachdem die gefundenen Phosphorsäuremengen auf Procente der Trockensubstanz der angewandten Teig-

[1]) Es empfiehlt sich auch, die Nudeln, wenn sie sehr hart sind, vor dem Mahlen leicht anzufeuchten und einige Zeit stehen zu lassen. Es ist alsdann allerdings eine besondere Wasserbestimmung erforderlich.

waaren berechnet wurden, liest man mit Hilfe dieser Zahl den bei der Fabrikation zur Verwendung gelangten Zusatz von Eiern zu je 1 Pfund Mehl in den obigen Tabellen (S. 11) ab, und zwar in der Weise, dass etwa sich ergebende wesentliche Bruchtheile von Eiern nach oben auf die nächst höhere halbe oder ganze Zahl abgerundet werden. Es empfiehlt sich noch, die mit der Substanz in oben angegebener Weise beschickten Patronen vor der Extraktion mehrere Stunden in einen Exsikkator über Phosphorschwefelsäure zu legen."

Wie bereits oben angedeutet wurde, liefert ferner das Gesammtbild der analytischen Befunde einerseits bei der Beurtheilung des Eiergehaltes sehr wesentliche Anhaltspunkte; andererseits aber ist die vollständige Analyse ganz oder theilweise erforderlich zur Entscheidung der Frage, ob die Eierteigwaaren nur mit Hilfe von Eigelb oder unter Zusatz des gesammten Eiinhalts hergestellt wurden.

Zur vollständigen Analyse sind noch folgende Bestimmungen erforderlich, deren Bedeutung für die Beurtheilung hier kurz erläutert sei:

1. Wasser bezw. Trockensubstanz. Die Bestimmung wird in üblicher Weise in ca. 10 g Substanz ausgeführt. Die Untersuchung von 60 verschiedenen Teigwaaren des Handels ergab, dass der Wassergehalt derselben sich zwischen 9,82 und 12,10 % bewegte und im Mittel 10,80 % betrug.

2. Mineralbestandtheile. Zur Bestimmung derselben empfiehlt es sich, den Rückstand von der Wasserbestimmung zu verwenden. Der Werth ist auf Procente der Trockensubstanz zu berechnen und beträgt bei der Wasserwaare ebenso wie bei den feinen Weizenmehlen bezw. Griesmehlen im Mittel gegen 0,57 % der Trockensubstanz (vergl. auch unten unter 3.).

Dem für die Mineralbestandtheile ermittelten Werth kommt eine nicht zu unterschätzende Bedeutung zu für die Beurtheilung der Frage, ob zu den Teigwaaren ganze Eier oder nur Eigelb Verwendung fanden? Wie die Erfahrung und eine grosse Anzahl von uns ausgeführter Analysen lehren, ist es nicht üblich, den Teigwaaren bei der Herstellung Konservesalz bezw. Kochsalz zuzusetzen. Wird letzteres angetroffen bezw. würde der Aschengehalt abnorm hoch sein, so ist dies fast ausnahmslos darauf zurückzuführen, dass ein mit Kochsalz bezw. anderem Konservesalz haltbar gemachtes Eigelb zur Verwendung gelangte, wie es von Industriezweigen, die des Eiweisses in grossen Mengen benöthigen, geliefert wird. Zeigt ferner der Aschengehalt, dass fremde Mineralstoffe nicht zugegen sind, so kann er entweder dem Mehl + Eigelb oder + Gesammteiinhalt entstammen. In letzterem Falle liegt der Werth nun erheblich höher als in ersterem, da ja das Eiweiss allein einen Aschengehalt von 4,28 % der Trockensubstanz hat. Infolgedessen wurden ähnlich wie für die Lecithinphosphorsäure auch für die Mineralbestandtheile mittlere Werthe von mir unter sinngemässer Anwendung der oben erklärten Formel berechnet und oben tabellarisch zusammengestellt. Selbstverständlich sind bei der Beurtheilung die normalen Schwankungen im Aschengehalt feiner Weizenmehle zu berücksichtigen.

3. Gesammtphosphorsäure. Bei den eifreien Teigwaaren liegen hier natürlich die Verhältnisse genau so wie beim Weizenmehl, d. h. der Gesammt-Phosphorsäuregehalt beträgt rund 50 % der Asche. Anders hingegen gestalten sich die Verhältnisse bei den Eierwaaren. Hier sind die Ergebnisse unserer Arbeit über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Bestandtheilen des Hühnereies zu berücksichtigen. Diese lehrten, dass beim direkten Veraschen des Gesammteiinhaltes auch der Gesammt-Phosphorsäuregehalt desselben in die Mineralbestandtheile übergeht, während in der Asche des Eigelbes nur ein Bruchtheil der Gesammt-Phosphorsäuremenge angetroffen wird, und zwar so viel, als von den Basen noch als Metaphosphat gebunden werden kann. Hieraus geht also hervor, dass beim Veraschen von Teigwaaren, welche nur mit Eigelb hergestellt wurden, nothgedrungen ein Theil Phosphorsäure beim direkten Veraschen verloren geht, während andererseits bei den mit dem Gesammteiinhalt hergestellten Teigwaaren auch die ganze Menge der vorhandenen Phosphorsäure in den Mineralbestandtheilen gefunden werden muss. Da man nun nicht bei der Analyse voraussehen kann, welcher der Fälle vorliegt, so ist es beim Veraschen zwecks Bestimmung der Gesammt-Phosphorsäure erforderlich, einen Alkalizusatz zur Substanz zu machen, um alle Phosphorsäure zu binden. Es geschieht dies in der Weise, dass man die zerriebenen Teigwaaren mit Sodalösung befeuchtet und nach dem Trocknen verascht. Ein Zusatz von Salpeter (beim Eigelb) ist auf Grund der an früherer Stelle mitgetheilten Erfahrungen nicht nöthig, da trotz der grossen Menge zu verbrennender organischer Substanz keine Phosphorsäure reducirt werden kann, weil sie anorganisch jetzt als Phosphat gebunden wird. Folgende analytischen Befunde beweisen dies; es wurde gefunden an Phosphorsäure (P_2O_5) in Eiernudeln beim Veraschen mit

No.	1	2	3	4	5	6	7	Mittel
Soda	0,359	0,357	0,360	0,355	0,449	0,595	0,603	**0,440 %**
Soda und Salpeter .	0,360	0,356	0,357	0,351	0,451	0,598	0,601	**0,439** -

Da nun in den Teigwaaren durch Zusatz von Eisubstanzen der Gesammt-Phosphorsäuregehalt erklärlicherweise ganz erheblich erhöht wird, so liefert auch die Bestimmung der Gesammt-Phosphorsäure einen sehr wesentlichen Anhaltspunkt bei der Beurtheilung, wobei allerdings auch wieder die Schwankungen im Phosphorsäuregehalt des Mehles zu berücksichtigen sind. Einen einzigen abnormalen Phosphorsäuregehalt in Wassernudeln habe ich bei der grossen Anzahl der untersuchten Proben bisher gefunden und zwar mit 0,4704 % in der Trockensubstanz, jedoch standen diesen nur 0,0248 % in der Trockensubstanz an Lecithin-Phosphorsäure gegenüber, also ein Werth, der von dem normalen Lecithin-Phosphorsäurewerth von 0,0225 nur ganz unwesentlich abweicht. In der Ausmittelungstabelle S. 11 sind die mittleren Phosphorsäurewerthe auf Trockensubstanz berechnet zusammengestellt.

4. Stickstoffsubstanz. Die Bestimmung wurde in üblicher Weise nach Kjeldahl ausgeführt. Der gefundene Stickstoff wurde als Stickstoffsubstanz

(N × 6,25) auf Procente der Trockensubstanz berechnet. Bekanntlich ist auch dieser Werth bei den Mehlen nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen, jedoch wird er wesentlich durch Zugabe von Eiern, besonders Eiweiss gesteigert, sodass derselbe in Fällen, in denen es sich um die Frage, ob nur Eigelb oder Gesammteiinhalt bei der Herstellung Verwendung fanden, handelt, im Zusammenhange mit den übrigen Werthen Aufschluss geben kann.

Nachfolgend sind einige Untersuchungsergebnisse von:

a) selbstgemachten Eiernudeln,
b) Wassernudeln des Handels,
c) Eiernudeln des Handels

zusammengestellt. Von der Wiedergabe des gesammten analytischen Materials muss ich, weil es zu umfangreich ist, Abstand nehmen.

a) Selbstangefertigte Eiernudeln.

(Es wurden zur Herstellung derselben verschiedene Reste von Weizenmehlen aus der Kgl. Untersuchungsanstalt verwendet.)

Stückzahl Eier auf 1 Pfd. Mehl	Die Trockensubstanz enthielt:			
	Asche %	Gesammt-Phosphorsäure %	Lecithin-Phosphorsäure %	Stickstoff-substanz %
1 Ei	0,583	0,2683	0,0547	11,58
3 Eier	0,720	0,3550	0,0926	15,00
6 -	0,889	0,4486	0,1699	16,75
10 -	1,247	0,5740	0,2634	18,74

b) Wassernudeln des Handels.

No.	Wasser %	Die Trockensubstanz enthält:			
		Asche %	Gesammt-Phosphorsäure %	Lecithin-Phosphorsäure %	Stickstoffsubstanz %
1	11,14	0,435	0,214	0,0226	11,94
2	11,69	0,586	0,289	0,0251	9,75
3	9,82	0,440	0,198	0,0242	12,63
4	9,99	0,489	0,213	0,0211	10,70
5	12,10	0,460	0,220	0,0209	11,74
6	11,31	0,480	0,244	0,0215	12,04
7	10,14	0,930	0,470	0,0248	14,16
8	10,22	—	0,257	-	8,78
9	10,98	0,265	0,235	-	12,56
10	10,40	0,626	0,259	- -	10,75
11	10,79	—	0,252	-	13,45
12	10,34	0,545	0,276	0,0221	10,14

c) Eiernudeln des Handels.

No.	Wasser %	Die Trockensubstanz enthält:			
		Asche %	Gesammt-Phosphorsäure %	Lecithin-Phosphorsäure %	Stickstoffsubstanz %
1	10,68	0,697	0,359	0,0771	14,50
2	10,79	0,751	0,389	0,0895	14,20
3	11,22	0,987	0,456	0,1506	16,85
4	10,29	1,345	0,603	0,2334	18,95
5	10,88	0,673	0,325	0,0826	13,90
6	11,06	0,636	0,313	0,0604	14,58
7	10,90	0,601	0,293	0,0986	12,55
8	13,42	0,907	0,401	0,1387	15,38
9	11,45	1,645	0,537	0,2271	19,20
10	9,95	2,134	0,360	0,1101	14,65
11	11,65	0,835	0,375	0,1206	14,60
12	10,90	0,624	0,293	0,0654	12,55

Eine Erläuterung zu vorstehenden Befunden halte ich für unnöthig, da die Zahlen beim Vergleich mit den Ausmittelungstabellen, sowie bei Berücksichtigung der oben in den einzelnen Abschnitten angegebenen Beurtheilungsnormen für sich selbst sprechen.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Von

Dr. **Bernhard Fischer.**

Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Breslau.

Der Umstand, dass die Borsäure zur Konservirung von Nahrungsmitteln immer mehr Verwendung findet, liess es mir wünschenswerth erscheinen, die von Jörgensen[1]) sowie von Hönig und Spitz[2]) ausgearbeitete Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure zu prüfen. — Die nähere Veranlassung zu den im Nachfolgenden beschriebenen Versuchen war die Einlieferung eines Konservesalzes, welches nach der qualitativen Analyse aus Borsäure, Natriumchlorid und Natriumsalicylat bestand und bei welchem der Versuch, die Borsäure nach Rosenbladt, Gooch und Kraut[3]) als Magnesium- bezw. Calciumborat zu bestimmen, wegen der Anwesenheit des Natriumchlorids auf Schwierigkeiten stiess.

Die Methode von Jörgensen beruht bekanntlich darauf, dass freie Borsäure bei Anwesenheit einer genügenden Menge Glycerin unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator sich mit grosser Schärfe durch Barytlauge oder kohlensäurefreie Natronlauge titriren lässt. Ist die Borsäure an Alkalien gebunden, so neutralisirt man die Lösung zunächst unter Anwendung von Methylorange als Indikator mit einer Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure, fügt alsdann Glycerin in ausreichender Menge hinzu und titrirt unter Zusatz von Phenolphtaleïn die nunmehr im freien Zustande vorhandene Borsäure.

Es ergiebt sich hieraus, dass man in Gemischen die Borsäure voraussichtlich wird maassanalytisch bestimmen können, wenn man sie zunächst an Alkalien bindet und dafür Sorge trägt, dass andere Säuren, welche nicht auf Methylorange, wohl aber auf Phenolphtaleïn einwirken, nicht zugegen sind.

Dieses Ziel wird in einer grossen Anzahl von Fällen, in denen z. B. organische Säuren oder Salze derselben in Gemischen mit Borsäure (oder Borax) vorliegen, dadurch zu erreichen sein, dass man die Borsäure an Kali oder Natron bindet, die organischen Säuren durch Glühen zerstört und in dem Alkaliborat und Alkalikarbonat enthaltenden Rückstande die Borsäure maassanalytisch bestimmt. Gleichzeitig vorhandene Chloride sind dabei nicht störend.

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1897, 5.

[2]) Zeitschr. angew. Chem. 1896, 549.

[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1887, **26**, 18 und 364; 1897, **36**, 165.

Der Einfachheit halber möge zunächst an einem bestimmten Beispiele die Ausführung des Verfahrens geschildert werden:

Eine Mischung von 0,5 g Borsäure, 0,5 g Kochsalz und 1,0 g Natriumcitrat wird in einer Platinschale in Wasser gelöst, die Lösung mit 1—2 g Kalium-Natriumkarbonat versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann im Luftbade bei 105—110° getrocknet und über freier Flamme bis zur Verkohlung erhitzt. — Es empfiehlt sich dabei, eine kräftige Flamme unter die Schale zu setzen und mit einer zweiten, umgedrehten Flamme die Veraschung des Schaleninhaltes zu befördern. Um vollständiges Verbrennen der Kohle zu erzielen, habe ich in der ersten Zeit Natriumsuperoxyd zugesetzt und mich davon überzeugt, dass dieser Zusatz auf das schliessliche Ergebniss einen wesentlichen Einfluss nicht ausübt. Es hat sich indess gezeigt, dass dieser Zusatz in den meisten Fällen nicht erforderlich ist. Man kann nämlich, wenn die Verbrennung der Kohle über einem starken Teclu-Brenner keine Fortschritte mehr macht, die Schale unbedenklich über ein Gasgebläse bringen und hier bis zum Fliessen der Salzmischung erhitzen. Die Kohle verbrennt alsdann so gut wie vollständig, und man erhält nach dem Erkalten eine weisse Salzmasse, die nur hier und da mit kleinen Kohlentheilchen durchsetzt ist.

Man löst die Schmelze in Wasser, filtrirt die Lösung und wäscht das Filter mit Wasser nach, so dass man 100—120 ccm Filtrat erhält. Dieses Filtrat versetzt man mit 1—2 Tropfen Methylorange-Lösung und lässt nun aus einer Bürette von einer beliebig verdünnten Schwefelsäure (z. B. einer 10%-igen Schwefelsäure) so viel zufliessen, dass die kalte Lösung deutlich roth gefärbt ist, und giebt noch einen Ueberschuss von einigen Tropfen Säure hinzu. — Die nunmehr saure, stark roth gefärbte Lösung erhitzt man unter öfterem Umschütteln — um die Kohlensäure auszutreiben — bis zum Sieden und erhält einige Augenblicke bei dieser Temperatur. Die in der Kälte roth gefärbte Flüssigkeit ist in der Hitze wieder gelb geworden. Während des Erkaltens, welches man durch Abkühlen mit Wasser beschleunigen kann, nimmt die gelb gewordene Flüssigkeit ihre rothe Färbung wieder an.

Wenn die Lösung vollständig erkaltet ist (aber nicht früher), muss sie zunächst genau neutralisirt werden. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer Bürette tropfenweise $^1/_2$ N.-Natronlauge zufliessen, bis die rothe Färbung in Gelb zurückgegangen ist, und stellt nun durch Zusatz von $^1/_2$ N.-Schwefelsäure die gelbrothe Uebergangsfarbe her. Wenn dieser Neutralitätspunkt erreicht ist — die Flüssigkeit muss, um genaue Resultate zu erzielen, genau auf diesen Punkt eingestellt werden — so fügt man eine genügende Menge, z. B. 50 ccm Glycerin, sowie 3—4 Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titrirt mit $^1/_2$ N.-Natronlauge bis zur eben eintretenden Rothfärbung. Ist dieselbe eingetreten, so fügt man nochmals 30 ccm Glycerin hinzu und beobachtet, ob Entfärbung eintritt und wie viel von der $^1/_2$ N.-Natronlauge erforderlich ist, um die Rothfärbung wieder herzustellen. Hierzu wird gewöhnlich 1 Tropfen der Natronlauge genügen, ein Beweis, dass der Versuch beendet ist, und dass die Entfärbung

nur durch die Acidität des Glycerins bedingt wird. Die der Acidität des Glycerins entsprechende Menge Natronlauge ist bei der Berechnung von der Gesammtmenge der verbrauchten Lauge in Abzug zu bringen.

Die Hauptpunkte, auf welche man sein Augenmerk zu richten hat, sind: 1. Vertreibung der Kohlensäure durch Erhitzen, 2. Neutralisation bei Anwesenheit von Methylorange in der Kälte; denn in der Wärme, z. B. bei Siedehitze, ist ein bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure erforderlich, um die Rothfärbung herzustellen, 3. Genaue Neutralisation der Lösung vor Zusatz des Phenolphtaleïns und genaue Neutralisation nach Zusatz des Phenolphtaleïns und Glycerins, 4. Abzug der Menge Natronlauge, welche der Acidität der verwendeten Glycerinmenge entspricht.

Die beiden Neutralisationspunkte sind bei den ersten Versuchen nicht leicht zu finden. Man wird gut thun, in der ersten Zeit Versuchslösungen zum Vergleiche der Färbungen zu benutzen, später ist das nicht mehr nöthig, weil das Auge die Farbenunterschiede bald kennen lernt.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine annähernd $^1/_2$ N.-Schwefelsäure benutzt, welche in 1 ccm = 0,01989 g SO_3 enthielt, entsprechend 0,03082 g Borsäure (BO_3H_3).

Da die einzelnen Bestimmungen zeitlich ziemlich weit auseinanderliegen, so war die benutzte etwa $^1/_2$ N.-Natronlauge von verschiedenem Gehalte. Um die hieraus sich ergebenden nothwendigen Umrechnungen zu vermeiden, soll im Folgenden nicht die jedesmal zur Neutralisation der Borsäure verbrauchte Menge Natronlauge, sondern die dieser entsprechende Menge der etwa $^1/_2$ N.-Schwefelsäure von obigem Titer angegeben werden.

Beleganalysen.

1. Reine Borsäure in etwa 120 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 50 ccm Glycerin, sowie 2—3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit etwa $^1/_2$ N.-Natronlauge titrirt.

a) 0,5000 g Borsäure (gewogen)	= 16,30 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure	= 0,5024 g Borsäure	= 100,48 %
b) 0,5000 - - -	= 16,30 - -	= 0,5024 - -	= 100,48 -
c) 0,5000 - - -	= 16,22 - -	= 0,4999 - -	= 99,98 -
d) 0,5000 - - -	= 16,27 - -	= 0,5014 - -	= 100,28 -

2. 0,5000 g Borsäure (gewogen), mit 1 g Natriumacetat und 2 g Natrium-Kaliumkarbonat eingedampft und unter Zusatz von Natriumsuperoxyd weiss gebrannt.

a) 0,5000 g Borsäure (gewogen)	= 16,52 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure	= 0,5091 g Borsäure	= 101,82 %
b) 0,5000 - - -	= 16,45 - -	= 0,5069 - -	= 101,38 -

3. 0,5000 g Borsäure (gewogen), mit 1 g Natriumacetat und 2 g Natrium-Kaliumkarbonat eingedampft und ohne Zusatz von Natriumsuperoxyd weiss gebrannt.

a) 0,5000 g Borsäure (gewogen)	= 16,52 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure	= 0,5091 g Borsäure	= 101,82 %
b) 0,5000 - - -	= 16,40 - -	= 0,5054 - -	= 101,08 -

4. 0,5000 g Borsäure mit 1 g Seignette-Salz und 2 g Kalium-Natriumkarbonat eingedampft und weiss gebrannt.

a) 0,5000 g Borsäure (gewogen)	= 16,4 ccm $^1/_2$ N.-Schwefelsäure	= 0,5054 g Borsäure	= 101,08 %
b) 0,5000 - - -	= 16,45 - -	= 0,5069 - -	= 101,38 -

Da die oben mitgetheilten Ergebnisse durchweg etwa um 1% zu hoch ausfielen, so war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass die verwendete Borsäure etwas Metaborsäure enthielt. Um diese Fehlerquelle auszuschliessen, wurden für die folgenden Versuche gemessene Mengen einer wässerigen Borsäurelösung verwendet, deren Gehalt an Borsäure maassanalytisch bestimmt worden war.

Nach mehreren übereinstimmenden Versuchen waren im Monat August in 25 ccm dieser Lösung = 0,4891 g Borsäure und im September (die Lösung hatte während der Zwischenzeit in einem nur mit Trichter bedeckten offenen Kolben gestanden) = 0,4931 g Borsäure enthalten.

5. 0,4891 g Borsäure (gemessen) mit 1 g Natriumcitrat und 2,0 g Natrium-Kaliumkarbonat eingedampft und weiss gebrannt.

a) 0,4891 g Borsäure = 15,96 ccm ½ N.-Schwefelsäure = 0,4919 g Borsäure = 100,5 %
b) 0,4891 - - = 15,90 - - = 0,4900 - - = 100,18 -

6. 0,4931 g Borsäure (gemessen) mit 1 g Natriumbenzoat und 2 g Natrium-Kaliumkarbonat eingedampft und weiss gebrannt.

a) 0,4931 g Borsäure = 16,00 ccm ½ N.-Schwefelsäure = 0,4931 g Borsäure = 100,0 %
b) 0,4931 - - = 16,00 - - = 0,4931 - - = 100,0 -

Borsäurebestimmung in Margarine.

10 g borsäurefreier Margarine wurden mit gewogenen Mengen Borsäure versetzt und mit einer wässerigen Lösung von 1,5 g Kalihydrat unter Umrühren auf dem Wasserbade zum grössten Theile verseift. Dann wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand getrocknet, verkohlt und weiss gebrannt. Die Lösung des Rückstandes in Wasser wurde, wie oben angegeben, weiter behandelt:

	Angewendet	Gefunden
a)	0,117 g Borsäure	0,118 g Borsäure
b)	0,169 - -	0,170 - -

Es wird nicht überflüssig sein zu bemerken, dass mir bei der Margarine die Menge der zugesetzten Borsäure nicht bekannt war, sondern dass die Borsäure von einem Dritten abgewogen war. Nach beendigter Bestimmung wurden die Notizen getauscht.

Borsäurebestimmung im Fleisch.

10 g gehacktes Fleisch (roh gewogen) wurden mit 25 ccm Borsäurelösung versetzt (= 0,4931 g Borsäure) und nach Zufügung von 2 g Kalium-Natriumkarbonat eingedampft, getrocknet, verascht und der Rückstand, wie oben angegeben, weiter behandelt.

	Angewendet	Gefunden
a)	0,4931 g Borsäure	0,5736 = 116,3 %
b)	0,4931 - -	0,5967 = 121,0 -

Demnach war das Verfahren auf die Borsäurebestimmung im Fleisch nicht übertragbar. Es lag nahe, daran zu denken, dass die Differenz verursacht werde durch das Vorhandensein von Phosphaten.

Um dies experimentell festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt:

I. 25 ccm einer Borsäurelösung verbrauchten bei Gegenwart von 50 ccm Glycerin und von Phenolphtaleïn als Indikator in zwei Versuchen 14,35 bezw. 14,40 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge bis zur eben bleibenden Röthung.

II. 25 ccm derselben Borsäurelösung wurden mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann unter Zusatz von Methylorange durch $^1/_2$ N.-Schwefelsäure auf die neutrale Uebergangsfarbe eingestellt, schliesslich unter Zugabe von 50 ccm Glycerin und Phenolphtaleïn bis zur eben bleibenden Röthung titrirt. Es wurden verbraucht 14,45 bezw. 14,40 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge.

III. 25 ccm derselben Borsäurelösung wurden mit 5 ccm einer Natriumphosphatlösung versetzt, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Methylorange versetzt und mit $^1/_2$ N.-Schwefelsäure auf die neutrale Uebergangsfarbe eingestellt. Schliesslich wurde unter Zusatz von 50 ccm Glycerin und Phenolphtaleïn bis zur eben bleibenden Röthung titrirt. Verbraucht in zwei Versuchen 16,75 bezw. 16,75 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge.

Demnach ist die oben angegebene Bestimmung der Borsäure bei Anwesenheit von Phosphaten nicht verwendbar. Aehnliche Schwierigkeiten dürften sich ergeben bei Anwesenheit von Erden, ferner von Nitraten und Nitriten. Bemerken möchte ich noch, dass ich bei Benutzung von Alkohol zur Verseifung der Margarine bisher brauchbare Zahlen nicht erhalten habe, indessen soll dieses Verhalten noch nachgeprüft werden.

Ueber die Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht.

Von

Dr. Walter Busse.

Mittheilung aus dem Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

In einer vor Jahresfrist erschienenen grösseren Arbeit über die Vanille[1]) hatte ich Veranlassung, u. A. auch die Frage der Bildung des Vanillins bei der natürlichen und künstlichen Reifung der Vanillefrucht zu berühren. Da bis dahin experimentelle Untersuchungen über diesen Vorgang von anderer Seite nicht ausgeführt worden waren, und mir selbst das erforderliche Material an frischen Früchten nicht zu Gebote stand, haben sich meine Erörterungen darauf beschränken müssen, den fraglichen Process auf Grund der vorhandenen Litteratur rein theoretisch zu behandeln.

Bekanntlich ist in der frischen Vanillefrucht, wenigstens in demjenigen Reifestadium, in welchem sie geerntet wird, freies Vanillin entweder garnicht

[1]) Arb. Kaiserl. Gesundh. 1898, **15**, 1—113.

oder nur in verschwindend kleiner Menge vorhanden. In grösserem Maasse wird dieser Körper erst gebildet, wenn entweder die noch an der Pflanze hängenden Kapseln den Zustand völliger Reife oder besser der Ueberreife erlangen, oder aber, wenn die unreifen Früchte der sogen. Erntebereitung unterworfen werden. Bei dieser — für die Praxis allein in Frage kommenden — Behandlung, durch welche die Vanille erst eigentlich in ein Gewürz verwandelt wird, geht die Vanillinbildung während des Absterbens der Frucht unter gleichzeitiger Einwirkung von natürlicher oder künstlicher Wärme vor sich.

Seit fast zweihundert Jahren hat man wiederholt von einem „Gährungsprocess" gesprochen, welchen die Vanillefrüchte bei der Erntebereitung durchzumachen hätten, ohne dass aber bisher über das Wesen dieses Vorganges etwas Näheres bekannt geworden wäre. Es fehlt zunächst an Beobachtungen über die Zeitdauer, innerhalb welcher das Vanillin freigemacht wird. Von den äusseren Umständen, welche auf die Vanillinbildung von Einfluss sind, ist eigentlich nur bekannt, dass Wärme für diesen Process unbedingt erforderlich ist. Andererseits ist aber niemals untersucht worden, bei welchem Temperatur-Minimum die gesammte Menge des in der Handelswaare sich findenden Vanillins entstehen kann. Wir wissen zwar, dass bei Anwendung der Sonnenwärme die Temperatur in den mexikanischen „Schwitzkästen" kaum über 50° hinausgehen kann; doch werden bei anderen Präparationsverfahren (wie sie in meiner oben citirten Arbeit ausführlich beschrieben wurden) bedeutend höhere Wärmegrade nutzbar gemacht. So werden z. B. bei dem sogen. „Ofen-Verfahren" in Mexiko die Vanillekapseln 16—22 Stunden in einen auf 90—125° eingestellten Ofen gelegt, dagegen auf Réunion 24—36 Stunden einer Wärme von 70—80° ausgesetzt.

Nach diesen Angaben glaubte ich kaum annehmen zu können, dass der Vorgang der Vanillinbildung auf eine Fermentwirkung zurückzuführen sei, da die uns bekannten eiweissartigen Fermente unter verhältnissmässig lang andauernder Einwirkung so hoher Temperaturen koaguliren und ihrer Wirksamkeit verlustig gehen, und die Existenz eines völlig anders gearteten Enzyms in der Vanille anzunehmen, dazu lag auch keine Veranlassung vor.

In gewissem Zusammenhange mit dieser Frage steht eine zweite, welche ebenfalls bisher offen geblieben ist, nämlich die Frage nach der chemischen Natur des Körpers, welchem das Vanillin seinen Ursprung verdankt. Tiemann und Haarmann[1]) hatten bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass es sich hier um ein Glukosid handele; doch ist — wohl in Folge des Mangels an frischen Früchten in den geeigneten Entwicklungsstadien — eine Untersuchung in dieser Richtung nicht ausgeführt worden. Ist die Vanillinbildung in der That auf eine Fermentwirkung zurückzuführen, so gewinnt damit die Annahme des Vorhandenseins eines Glukosides als direkter oder indirekter Muttersubstanz des Vanillins an Wahrscheinlichkeit und umgekehrt darf man annehmen, dass,

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, 9, 1291.

wenn ein solches Glukosid vorhanden ist, auch seine Spaltung durch ein Ferment bewirkt wird.

Darüber konnte natürlich nur der Versuch entscheiden.

In jüngster Zeit hat nun J. Behrens[1]) eine beachtenswerthe Stütze für die Glukosid-Theorie erbracht, indem er den Saft frischer Blätter der Vanillepflanze, welcher in natürlichem Zustande keinen Vanillegeruch zeigt, mit verdünnten Mineralsäuren erhitzte und dadurch einen deutlichen Geruch nach Vanillin in der Flüssigkeit erzeugte. Damit hat Behrens gezeigt, dass in der Vanillepflanze eine lösliche Substanz vorhanden ist, welche beim Erhitzen mit Säuren einen gerade wie Vanillin riechenden Körper liefert, welche sich also genau so verhält wie ein Vanillinglukosid.

Durch dieses interessante Ergebniss wurde Behrens in der Ansicht bestärkt, dass auch in der Frucht von Vanilla eine sich analog verhaltende Substanz vorhanden sei, deren Spaltung bei der Reife der Frucht durch ein Ferment bewirkt werde. Da ihm lebende Früchte nicht zur Verfügung standen, konnte Behrens den beweisenden Versuch nicht ausführen.

Durch einen glücklichen Zufall ist mir jetzt Gelegenheit geboten worden, diese Lücke auszufüllen. Im Orchideenhause des hiesigen Königl. Botan. Gartens war vor einiger Zeit ein älteres Exemplar von Vanilla pompona zur Blüthe gelangt und eine Anzahl von Blüthen war künstlich befruchtet worden. Da auch Vanilla pompona zu denjenigen Vanilla-Arten gehört, welche aromatische Früchte liefert (ihre Kapseln werden als sogen. „Vanillons" in der Parfümerie benutzt), so liess sich das hier gebotene Material[2]) für meinen Zweck sehr gut verwerthen.

Eine unreife, 13 cm lange und 28 g schwere Frucht, welche beim Zerquetschen nur einen sehr schwachen krautartigen, aber absolut nicht aromatischen Geruch zeigte, wurde mit Quarzsand verrieben und der Brei bei Zimmertemperatur mit 80%-igem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wurde mittelst Bleiacetat von Gerbstoffen und verwandten Substanzen befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach Entfernung des Schwefelbleies auf dem Wasserbade bei etwa 60° eingeengt, bis jede Spur von Alkohol verdunstet war.

Während der ganzen Operation war nicht der geringste Vanillingeruch bemerkbar geworden. Doch liess sich ein solcher schon deutlich und rein wahrnehmen, als ein Theil der alkoholischen Waschflüssigkeit, mit welcher der durch Bleiacetat zuerst erhaltene Niederschlag behandelt worden war, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden im Zimmer bei Seite gestellt wurde — ein Beweis, dass die Säure bereits bei gewöhnlicher Temperatur in dem alkoholischen Auszuge der Frucht Vanillin freizumachen im Stande ist.

Die vom Alkohol befreite Flüssigkeit, welche nunmehr das etwa vorhandene Glukosid in wässriger Lösung enthalten musste, wurde zu folgenden Proben

[1]) Ueber das Vorkommen des Vanillins in der Vanille. — Tropenpflanzer 1899, 3, 299.

[2]) Herrn Geh.-Rath Engler spreche ich für die freundliche Ueberlassung des Materials für diese Untersuchung meinen verbindlichsten Dank aus.

verwendet: Ein Theil wurde mit 2,5 % Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde gelinde gekocht, ein anderer Theil im gleichen Verhältniss mit Salzsäure gemischt und ebenso behandelt. Die Hauptmenge der Flüssigkeit endlich — etwa 40 ccm — wurde mit Ammoniak genau neutralisirt, mit einigen Körnchen Emulsin versetzt und in einem mit Glasstopfen verschlossenen Kolben bei 37° im Brutschrank 24 Stunden digerirt.

In allen drei Fällen konnte man nach Ablauf der angegebenen Zeit einen Geruch nach Vanillin wahrnehmen, der aber durch einen gewissen Merkaptangeruch beeinträchtigt wurde, welcher der Flüssigkeit in Folge der voraufgegangenen Behandlung mit Schwefelwasserstoff anhaftete. Der das Emulsin enthaltende Kolben zeigte den stärksten Vanillingeruch. Dieser Kolben wurde von Neuem in den Brutschrank gestellt und erst nach 40 Stunden wieder herausgenommen; der Vanillingeruch war wiederum stärker geworden, der Merkaptangeruch schwächer.

Obwohl hiermit bewiesen war, dass in der unreifen Vanillefrucht ein durch verdünnte Säuren und durch Emulsin spaltbarer und Vanillin — oder wenn man sich sehr vorsichtig ausdrücken will — Vanillingeruch erzeugender Körper vorhanden ist, so zog ich es doch vor, das Vanillin in koncentrirterer Form darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Emulsinflüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, durch ein trockenes Filter filtrirt und in einer kleinen Krystallschale bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Sie hinterliess einige kleine gelbliche Tröpfchen am Grunde der Schale und feine Nädelchen an der Wandung. Die Aetherlösung sowohl, wie der aus ihr gewonnene Rückstand rochen ungemein stark nach Vanillin, während der anfängliche störende Beigeruch nach Merkaptan bis auf ein Minimum verschwunden war. Ebenso verhielten sich die durch Ausschütteln der beiden sauren Flüssigkeiten mit Aether erhaltenen Lösungen und deren Rückstände.

Leider war die Menge des gewonnenen Vanillins nicht ausreichend, um die Substanz zu reinigen und damit eine Schmelzpunktsbestimmung ausführen zu können. Die Frucht von Vanilla pompona enthält an und für sich schon verhältnissmässig wenig Vanillin (in der Handelswaare hatte ich früher 0,129 % gefunden) und im vorliegenden Falle handelt es sich ausserdem um eine noch längst nicht ausgereifte Kapsel, in welcher die Muttersubstanz des Vanillins vielleicht noch nicht einmal in vollem Umfange ausgebildet war.

Da ausser dem Vanillin ein chemischer Körper von gleichen Geruchseigenschaften nicht bekannt ist, glaube ich die auf dem beschriebenen Wege erhaltene Substanz auch ohne eine Identificirung durch Schmelzpunktsbestimmung als Vanillin ansprechen zu dürfen und im Hinblick auf analoge Vorgänge in anderen Pflanzen nicht mehr daran zweifeln zu können, dass dieser Körper durch Einwirkung des Emulsins, bezw. der Säuren, aus einem in der unreifen Frucht vorhandenen Glukoside abgespalten worden ist. Ob das Vanillin unmittelbar aus dem Glukosid entsteht oder

erst durch Oxydation aus einem geruchlosen Zwischenprodukt, lasse ich vorläufig dahingestellt.

Jedenfalls scheint mir durch den vorbeschriebenen Versuch auch die Ansicht, dass die Vanillinbildung in der Vanille auf eine Fermentwirkung zurückzuführen ist, eine weitere Stütze erhalten zu haben. Von diesem Gesichtspunkte aus wird die weitere chemische Erforschung der Vanillefrucht auf einer verhältnissmässig einfachen Grundlage auszuführen sein. Es wird sich zunächst darum handeln, das Ferment und das Glukosid zu isoliren und dann die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen beide aufeinander einwirken.

Auf gleichem Wege wird man vermuthlich auch über die Bildung des in den Früchten einiger Vanille-Arten neben dem Vanillin ständig vorkommenden Piperonals Aufklärung erlangen, dessen anscheinend spontanes Auftreten in der echten Vanilla planifolia neuerdings der Vanille-Kultur auf Tahiti einen so empfindlichen Schlag versetzt hat[1]); denn auch dieser Körper dürfte einem Glukoside seinen Ursprung verdanken.

Mit einigen Worten muss ich noch auf den — bereits von Behrens erklärten — Widerspruch zurückkommen, welcher zwischen der hier vertretenen Anschauung über die Vanillinbildung und der Anwendung sehr hoher Temperaturen bei dem „Ofen-Verfahren" der Vanillepräparation zu bestehen scheint. Allerdings muss Abtödtung des Enzyms erfolgen, wenn die Vanille eine Temperatur von 90 — 100° annimmt. Aber jedenfalls wird, wie Behrens mit Recht sagt, eine gewisse Zeit vergehen, bis die in verschiedene schlechte Wärmeleiter (wollene Decken und Matten) eingehüllten Vanillefrüchte auf diejenige Temperatur erwärmt sind, bei welcher die Enzyme absterben. Bis dahin, sowie schon vorher beim „Anwelken" der Früchte kann das betreffende Ferment bereits seine Wirkung ausgeübt haben. Ferner ist noch nicht nachgewiesen worden, wie hoch die Temperatur im Innern der umfangreichen Vanillebündel eigentlich steigt. Auch beim Brodbacken erreicht der Teig niemals die Temperatur des Backofens.

Für die Praxis der Erntebereitung folgt übrigens keineswegs, dass man sich nun bei den bereits erprobten Verfahren der künstlichen Präparation ohne Weiteres niedrigerer Temperaturen bedienen solle, als bisher angewendet wurden. Denn die Erntebereitung hat nicht nur den Zweck, das Vanillin freizumachen, sondern sie dient auch dazu, die frische Frucht zu trocknen, ihren ursprünglichen hohen Wassergehalt erheblich zu vermindern. Jedenfalls aber wären regelrecht ausgeführte Versuche zur Ermittelung der günstigsten Temperaturen sehr zu empfehlen.

Berlin, 29. November 1899.

---

[1]) Vgl. S. 57 und 104 meiner eingangs genannten Arbeit.

Referate.

Fleisch, Fleischwaaren und diätetische Nährmittel.

Karl Kisskalt: Beiträge zur Kenntniss der Ursachen des Rothwerdens des Fleisches beim Kochen, nebst einigen Versuchen über die Wirkung der schwefligen Säure auf die Fleischfarbe. — Arch. Hyg. 1899, **35**, 11—18.

I. Ueber das Rothwerden des Fleisches beim Kochen. Während in der Regel das Fleisch beim Kochen grau wird, bleibt es bisweilen roth oder nimmt vielmehr eine eigenthümliche, von Blutroth verschiedene karminrothe Farbe an. Nach den Erfahrungen einer Hotelküche zeigt sich dieses Verhalten in der Regel, wenn das Fleisch in älterer Bouillon gekocht oder etwa 8 Tage direkt oder in ein selten gewechseltes Tuch gehüllt auf Eis aufbewahrt wird. Die Rothfärbung beim Kochen des Fleisches mit älterer Bouillon wird durch die Menge der Fleischbrühe und die Dauer des Kochens begünstigt. Versuche ergaben, dass Säuren (Schwefelsäure, Milchsäure) im Stande sind, dem Fleisch beim Kochen eine rothe Färbung zu ertheilen, aber erst in solchen Mengen, die auch in älterer Fleischbrühe nicht vorkommen; letztere entsprach in ihrem Säuregehalte einer $^1/_{20}$- bis $^1/_{25}$-normalen Säure. Dagegen erzeugen schon kleine Mengen salpetriger Säure die erwähnte Rothfärbung; hierzu genügen 18 mg N_2O_3 im Liter Flüssigkeit. Da viele Trinkwässer Salpetersäure enthalten, gelangt diese auch in die Fleischbrühe und wird dort beim Stehen von Bakterien zu salpetriger Säure reducirt; auch aus salpeterhaltigen Konservirungsmitteln kann die salpetrige Säure herrühren. Die Nitrate selbst färben das Fleisch beim Kochen nicht roth; wenn aber das Fleisch mit den Nitraten 24 bis 48 Stunden gestanden hat und ein Theil der Nitrate zu Nitriten reducirt ist, tritt Rothfärbung des Fleisches beim Kochen ein. Der Blutfarbstoff des Fleisches muss noch vorhanden sein, damit die salpetrige Säure die Rothfärbung beim Kochen erzeugt; ist der Blutfarbstoff durch Kochen des Fleisches einmal zerstört, so tritt beim nachträglichen Kochen des Fleisches mit salpetriger Säure die Rothfärbung nicht mehr auf.

II. Rothfärbung des Fleisches durch schwefligsaure Salze. Rohes Rindfleisch nimmt unter dem Einflusse der schwefligsauren Salze eine zinnoberrothe Farbe an; diese tritt nur an solchen Stellen auf, wo die Luft Zutritt hat. Die Behandlung mit schwefliger Säure beeinträchtigt die Reduktion und weitere Zerstörung des Hämoglobins durch Hintanhaltung der Fäulniss oder anderer noch vor der Fäulniss im Fleische ablaufender Reduktionsvorgänge. Das Hämoglobin oxydirt sich an der Luft zu Oxyhämoglobin und dieses verleiht dem Fleische die leuchtendrothe Farbe, wie durch spektroskopische Untersuchung nachgewiesen wurde. Die schweflige Säure ist ein Konservirungsmittel des Blutfarbstoffes.

III. Untersuchung des Würzburger Fleisches auf schwefligsaure Salze. Von sechs Proben Bratwurstfüllsel war eine frei von schwefliger Säure; die fünf übrigen Proben enthielten 0,018, 0,025, 0,025, 0,040 und 0,088 g schweflige Säure im kg. Wenngleich diese kleinen Mengen schwefliger Säure nicht als gesundheitsschädlich anzusehen sind, so können doch Fälle vorkommen, wo erheblich mehr schweflige Säure angewandt wird und starke Gesundheitsstörungen auftreten können. Es wäre daher das Beste, die Verwendung schwefligsaurer Salze zur Konservirung von Fleischwaaren gänzlich zu verbieten. *K. Windisch.*

E. Schepilewsky: Ueber die Bestimmung des Bindegewebes im Muskel. — Arch. Hyg. 1899, **34**, 348—360.

Durch Kochen mit Wasser wird das Bindegewebe (Kollagen) des Fleisches in Leim (Glutin) übergeführt. Der Verf. versuchte, auf diese Weise das Bindegewebe wasserlöslich zu machen und den Leim nach dem Verfahren von E. Beckmann (Forschungsber. über Lebensmittel 1896, **3**, 21) mittelst Formaldehyd zu bestimmen. Die Versuche misslangen aber, da bei anhaltendem Kochen des Fleisches auch die Eiweissstoffe theilweise gelöst und dann durch Formaldehyd in eine unlösliche Form übergeführt werden. Weiter wurde versucht, die durch langes Kochen gelösten Eiweissstoffe des Fleisches durch Fällen mit verschiedenen Stoffen (Gerbsäure, Mineralsäuren, Metallsalzen) von dem Leim zu trennen. Auch diese Versuche schlugen fehl; entweder wurden die gelösten Eiweissstoffe nicht vollständig gefällt oder gleichzeitig wurde auch der Leim mitgefällt. Auf folgende Weise gelangte der Verf. schliesslich zum Ziel. 20—50 g Muskelfleisch (je nach dem Sehnengehalt mehr oder weniger) werden in Streifen geschnitten und mit immer neuen Mengen Wasser im Mörser zerrieben; das Wasser wird jedesmal durch ein sehr feines Drahtsieb gegossen. Auf diese Weise lassen sich die Muskelelemente grösstentheils entfernen, während das Bindegewebe grösstentheils als dichter weisser Filz, zum Theil auch in der Form kleiner Fetzchen auf dem Sieb zurückbleibt. Dieses Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser fast klar abläuft; das auf dem Sieb befindliche zerrissene Bindegewebe wird nochmals in gleicher Weise behandelt. Das noch mit Eiweissstoffen verunreinigte Bindegewebe wird mit 5%-iger Natronlauge zerrieben und die Mischung 15 Stunden stehen gelassen. Die Lauge löst die Eiweissstoffe auf, verseift das Fett und entzieht dem Bindegewebe, das aufquillt, den grössten Theil des Mucins. Nach 15-stündigem Stehen wird die alkalische Flüssigkeit durch eine gelochte Porzellanschale, die mit einer dünnen Schicht gereinigter Watte überzogen ist, abfiltrirt und der Niederschlag ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr opalisirt. Der Niederschlag wird sammt der Watte in einen Kolben gebracht und mit schwacher, etwa 0,5%-iger Natronlauge 5—10 Minuten bis zum schwachen Sieden erhitzt. Dabei werden das Kollagen und das noch vorhandene Mucin gelöst, während nur die elastischen Fasern ungelöst bleiben. Die Lösung wird filtrirt und das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung des Mucins wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wodurch das Mucin nach einiger Zeit ausfällt und gleichzeitig die aus dem verseiften Fette stammenden Fettsäuren frei werden. Man filtrirt und bestimmt im Filtrate den Stickstoff nach Kjeldahl. Bei je 2 Versuchen wurden nach diesem Verfahren gefunden: in Rindfleisch vom Gesässmuskel 0,44 und 0,48% Leim, im Rindfleisch vom Wadenmuskel 0,53 und 0,61% Leim, im Rindfleisch vom Filet 0,21 und 0,19% Leim. *K. Windisch.*

Jos. Weidenbaum: Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens. — Pflüger's Arch. ges. Physiol. 1899, **75**, 113—119.

Nach dem Verfahren von Brücke-Külz wird das Fleisch durch Kochen mit 2%-iger Kalilauge gelöst, aus der Lösung durch Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodid (sog. Brücke'sches Reagens) die Eiweissstoffe gefällt und aus dem Filtrate das Glykogen durch Zusatz von starkem Alkohol gefällt. Verf. stellte nun durch Versuche Folgendes fest: Durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol von 96 Vol.-% und etwas Kochsalzlösung zu einer wässerigen Glykogenlösung wird das Glykogen quantitativ gefällt. Durch Kochen mit 2%-iger Kalilauge wird das Glykogen stark an-

gegriffen; bei neunstündigem Kochen von etwa 1 g Glykogen mit 100 ccm 2%-iger Kalilauge wurden 15,9 und 18,7% Glykogen nicht wieder gefunden. Durch die Einwirkung des Brücke'schen Reagenses wurden, je nach den Verhältnissen, 1,5—10% des angewandten Glykogens der Bestimmung entzogen. Weiter wurde glykogenfreier Fleischbrei mit gewogenen Mengen Glykogen versetzt und letzteres nach dem Külz'schen Verfahren bestimmt; bei 3-stündigem Kochen mit 2%-iger Kalilauge gingen 7%, bei 9-stündigem Kochen 12,5—20,7% Glykogen verloren. Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass das Külz'sche Verfahren zur Bestimmung des Glykogens mit starken Fehlern behaftet ist. *K. Windisch.*

E. Pflüger: Die Bestimmung des Glykogens nach Brücke und Külz. — Pflüger's Arch. ges. Physiol. 1899, **75**, 120—247.

R. Külz erbrachte den Beweis dafür, dass nach seinem Verfahren (s. das vorstehende Referat) das Glykogen hinreichend genau bestimmt werden könne, dadurch, dass er Fleisch gewogene Mengen Glykogen zusetzte und diese ziemlich vollständig wiederfand. Pflüger stellte nun durch kritische Zerlegung der Külz'schen Beweisführung und durch zahlreiche Versuche fest, dass die Külz'sche Behauptung nicht richtig ist. Das zu glykogenfreiem Fleischbrei zugesetzte Glykogen wird nur mit grossen Verlusten wiedergefunden, die bis zu 21,7% des zugesetzten Glykogens steigen können. Eine Hauptfehlerquelle des Külz'schen Verfahrens besteht darin, dass der durch Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodid (Brücke's Reagens) erzeugte Eiweissniederschlag beträchtliche Mengen Glykogen eingeschlossen enthält. Külz glaubt dieses eingeschlossene Glykogen durch Auswaschen mit verdünnter Kalium-Quecksilberjodidlösung gewinnen zu können; das ist jedoch nicht möglich, da das Glykogen von dem Eiweissniederschlage vollständig eingehüllt wird. Es ist vielmehr nothwendig, den Eiweissniederschlag wieder in 2%-iger Kalilauge zu lösen und nochmals durch Zusatz von Salzsäure zu fällen; bei Gegenwart von viel Glykogen muss dieses Auflösen und Fällen mehrmals wiederholt werden. Beim Kochen von reinem Glykogen mit 2%-iger Kalilauge wird ein erheblicher Theil des Glykogens zerstört. Kocht man dagegen Glykogen in Gegenwart von grossen Mengen Eiweiss, z. B. glykogenhaltiges Fleisch, mit 2%-iger Kalilauge, wie dies bei der Bestimmung des Glykogens nach Külz nothwendig ist, so wird das Glykogen fast gar nicht angegriffen. Das Eiweiss schützt das Glykogen vor der Zerstörung; der Verf. führt dies auf eine Wirkung des beim Kochen der Eiweissstoffe mit Kalilauge entstehenden Schwefelkaliums zurück. Auch das reinste Glykogen, das ohne Anwendung von Alkali aus Fleisch hergestellt wurde, wird durch Kochen mit 2%-iger Kalilauge stark angegriffen; dagegen ist Kochen mit reinem Wasser in einem Kolben, der dabei kein Alkali an die Flüssigkeit abgiebt, ohne nennenswerthen Einfluss auf das Glykogen. Beim Behandeln reiner wässeriger Glykogenlösungen mit Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodidlösung, wie sie bei der Glykogenbestimmung im Fleisch zur Ausfällung der Eiweissstoffe vorgeschrieben ist, entstehen nur geringe Verluste an Glykogen. Versetzt man wässerige Glykogenlösungen mit dem 2—2½ fachen Volumen kochsalzhaltigen Alkohols von 96 Vol.-%, so wird das Glykogen fast vollständig gefällt; der Verlust beträgt höchstens 2%. Dagegen geht ein organischer Körper durch das Filter, der in der Regel weder Glykogen noch Glykogendextrin ist, aber aus dem Glykogen entstanden ist. Das nach dem Külz'schen Verfahren gewonnene Glykogen ist nicht nur durch Mineralstoffe, sondern auch durch organische Stoffe verunreinigt, unter denen sich stickstofffreie

und stickstoffhaltige (Eiweiss) befinden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass in der Leber weder im frischen Zustande, noch nach längerem Liegen ein in Alkohol von 66—70 Vol.-% lösliches Dextrin enthalten ist. Unter Umständen kann bei der Alkoholfällung auch ungelöstes und selbst gelöstes Glykogen durch das Filter gehen; selbst wenn das Filtrat ganz klar ist, kann es noch kleine Mengen Glykogen enthalten. Das Abfiltriren des gefällten Glykogens darf erst vorgenommen werden, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat und die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Das Glykogen ist selbst in ziemlich trockenem Zustande beim Aufbewahren im Exsiccator sehr leicht zersetzlich, indem es durch Fermente in Glykogendextrin verwandelt wird, das sich der Bestimmung nach Külz entzieht. Die Trocknung des Glykogens erfolgt zweckmässig durch längeres Erhitzen im Wassertrockenschranke; beim Trocknen bei höherer Temperatur (118—120°) findet unter Bräunung eine Zersetzung des Glykogens und dauernde Abnahme des Gewichtes statt. Will man den wahren Gehalt des gewonnenen Glykogens ermitteln, so muss man dieses durch Inversion mit Salzsäure in Dextrose überführen und letztere bestimmen. Trotz der Gewinnung des in dem Quecksilber-Eiweissniederschlage enthaltenen Glykogens beträgt der Gesammtverlust bei dem Külz'schen Verfahren noch etwa 12% des vorhandenen Glykogens; jede der vielen Manipulationen, die bei der Glykogenbestimmung erforderlich sind, ist mit einem kleinen Verlust verknüpft und deren Summe ergiebt den verhältnissmässig grossen Fehlbetrag. Pflüger giebt zum Schlusse folgende Vorschrift zur quantitativen Bestimmung des Glykogens: In einem Becherglase von 1 Liter Inhalt bringt man 200 ccm 2%-ige Kalilauge und 200 ccm Wasser zum Kochen und trägt 100 g des zu untersuchenden, fein gewiegten Fleisches u. s. w. ein, ohne dass die Flüssigkeit aus dem Kochen kommt. Man erhitzt so noch 10 Minuten, bringt dann das Becherglas in ein siedendes Wasserbad und bedeckt es mit einem Uhrglase. Wenn nur noch einige ungelöste Flocken vorhanden sind, filtrirt man die Flüssigkeit durch Glaswolle, wäscht gut aus und engt auf 200 ccm ein. Bis zur völligen Lösung ist bei dem Fleische alter Säugethiere mehrstündiges Kochen nöthig. Zu der erkalteten Fleischlösung setzt man 12 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,114, zertheilt die entstehenden Klumpen durch Rühren, fügt unter fortwährendem Rühren noch 4 ccm der Salzsäure und 50 ccm Brücke'sches Reagens (Kalium-Quecksilberjodid) hinzu und zertheilt die Klumpen. Man setzt dann abwechselnd kleine Mengen Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodid hinzu, bis hierdurch keine milchige Trübung mehr entsteht. Setzt sich der Quecksilber-Eiweissniederschlag rasch ab, so kann man bald filtriren: bleibt die Flüssigkeit trübe, so lässt man die Flüssigkeit über Nacht stehen. Meist geht die Flüssigkeit trübe durch das Filter, auch wenn gar kein Glykogen vorhanden ist; der Eiweissniederschlag setzt sich in der Regel als fester Kuchen am Boden des Becherglases ab, so dass nur kleine Mengen auf das Filter kommen. Man löst nun den Eiweissniederschlag wieder in 200 ccm 2%-iger Kalilauge und fällt nach Zusatz von 200 ccm Wasser wie vorher mit Salzsäure und Kalium-Quecksilberjodidlösung; das Filtrat vereinigt man mit dem zuerst gewonnenen. Dieses Lösen und Fällen des Eiweisses wiederholt man so oft, bis das Filtrat sich auf Zusatz von 2—3 Volumen Alkohol von 96 Vol.-% nicht mehr trübt. Die vereinigten Filtrate füllt man auf 2 Liter auf, fällt aus einem aliquoten Theil der Lösung das Glykogen durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol von 96 Vol.-% und lässt bis zum vollständigen Klarwerden stehen. Fällt das Glykogen in Flocken oder Körnchen aus, so ist es leicht auf einem gewogenen Filter zu sammeln. Scheidet sich aber das Glykogen in

durchsichtigen harzartigen Tropfen ab, die sich am Boden festsetzen oder die Wände wie ein farbloser Firniss bedecken, so giesst man die alkoholische Flüssigkeit ab, löst das Glykogen in wenig Wasser und fällt die Lösung in einem kleinen Bechergläschen wieder mit der 3—4 fachen Menge absoluten Alkohols unter Zusatz einiger Tropfen koncentrirter Kochsalzlösung. Fällt jetzt das Glykogen flockig, so filtrirt man es ab. Scheidet es sich dagegen wieder harzartig ab, so lässt man die Flüssigkeit vollständig klar werden, filtrirt den klaren Alkohol ab und füllt das Bechergläschen mit Alkohol von 96 Vol.-%. Nach 24 Stunden wird das vorher farblose Glykogen weiss und löst sich von der Glaswand ab; mit Hülfe eines Glasstabes lässt es sich jetzt auf das Filter bringen. Das auf dem Filter gesammelte Glykogen wird dreimal mit kochsalzhaltigem Alkohol von 66 Vol.-% gewaschen. Erscheint das Glykogen alsdann noch durch Jod gefärbt, so löst man es nochmals in heissem Wasser und fällt es nochmals mit Alkohol. Der Niederschlag wird dreimal mit Alkohol von 96 Vol.-%, dreimal mit Aether und dreimal mit absolutem Alkohol gewaschen, an einem warmen Ort (60 bis 80° C.) der Alkohol verdunstet und dann der Niederschlag in einem Wägegläschen im Wassertrockenschranke getrocknet; hierzu sind mindestens 72 Stunden erforderlich. Zur Bestimmung des eigentlichen Glykogens in den Niederschlägen invertirt man einen gewogenen Theil desselben durch 3—4 stündiges Erhitzen mit 100—200 ccm 2%-iger Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade und bestimmt die entstandene Dextrose. Letztere wird auf Glykogen ($C_6 H_{10} O_5$) umgerechnet und zu dem Ergebnisse werden 12% als Korrektur wegen des stattgehabten Glykogenverlustes hinzugezählt. *K. Windisch.*

Th. Bastien: Ueber den Nachweis von Pferdefleisch in Würsten. — Journ. Pharm. Chim. 1898, [6], 8, 540—542.

Verf. bedient sich des Verfahrens des Glykogen-Nachweises mittelst Jod und empfiehlt auf Grund zahlreicher Versuche folgende Ausführungsweise: 20 g fein gehackte Wurst werden mit 100 ccm Wasser ½—1 Stunde gekocht, bis noch etwa 30 ccm Flüssigkeit vorhanden sind. Nach dem Abkühlen filtrirt man durch ein feuchtes Filter. Zu etwa 10 ccm Filtrat giebt man 2—3 Tropfen Jod-Jodkaliumlösung (1 g Jod, 2 g Jodkalium und 100 ccm Wasser) oder Jodwasser; eine rothviolette Färbung (Glykogenreaktion) zeigt Pferdefleisch an. Der Zusatz von Jodlösung muss vorsichtig geschehen, da ein Ueberschuss von Jod die violette Färbung verdeckt. — Enthält die Wurst Stärkemehl, so kocht man dieselbe wie vorher mit Wasser, dekantirt die Flüssigkeit, fügt nach dem Erkalten 1—2 Volumen Essigsäure hinzu, lässt 5 Minuten stehen und filtrirt. 10 ccm Filtrat werden wie vorher mit Jodlösung geprüft, wobei sich Pferdefleisch durch die violette Glykogenreaktion zu erkennen giebt. *K. Windisch.*

Th. Bastien: Ueber den Nachweis von Pferdefleisch. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], 9, 54—56.

Esel- und Mauleselfleisch enthalten wie das Pferdefleisch Glykogen und die Abkochung wird durch Jodlösung violett gefärbt. Von 4 Proben Ochsenfleisch, die in Pariser Schlächtereien gekauft waren, zeigten 2 starke Glykogenreaktion. Dieser auffällige Befund veranlasste den Verfasser, verschiedene Theile des Fleisches frisch geschlachteter Ochsen auf Glykogen zu prüfen. Nur die Abkochung des als Rumsteak bezeichneten Fleischtheiles gab mit Jodlösung eine sehr schwache Braunfärbung, die mit der Violettfärbung des Pferdefleisches nicht zu verwechseln war. Versetzte man

die Fleischabkochung mit dem gleichen Volumen Essigsäure, so trat die Braunfärbung nicht auf, während die Glykogenreaktion des Pferdefleisches dadurch nicht geändert wird. Die zwei Proben „Ochsenfleisch“, die die Glykogenreaktion gegeben hatten, waren in Wirklichkeit Pferdefleisch. Hammel- und Kalbfleisch gaben keine Glykogenreaktion. *K. Windisch.*

Ferdinand Jean: Ueber den Nachweis von Pferdefleisch in Würsten. — Annal. chim. anal. 1899, **4**, 81—82.

Zur Verschärfung des Nachweises von Pferdefleisch in Würsten mit Hülfe der Glykogenreaktion benutzt Verf. die Fällbarkeit des Glykogens durch starken Alkohol. Die fein gehackte Wurst wird mit Wasser von 60—70° ausgelaugt, die ausgepresste Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Essigsäure aufgekocht, filtrirt, auf 20 ccm eingedampft und mit 100 ccm Alkohol von 95 Vol.-% versetzt. Das ausgefällte Glykogen wird auf einem Filter mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet, in 5 bis 6 ccm siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Essigsäure versetzt, tüchtig geschüttelt und filtrirt. 10—12 Tropfen des Filtrates lässt man in einige ccm Jod-Jodkaliumlösung (0,25 g Jod in 100 ccm enthaltend) fliessen. Eine rothe, ins Bräunliche übergehende Färbung zeigt Fleisch von Einhufern an. Bei Anwesenheit sehr geringer Mengen Glykogen bildet sich nach einigen Minuten am Boden des Probirröhrchens eine rothe Zone. *K. Windisch.*

R. Frühling: Ueber Wurstfärbemittel. — Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, **5**, 206 bis 207.

1. „Albo-Karnit, weisser Fleischsaft“, hergestellt von der Firma R. Jonas, Chemische Fabrik, Berlin-Charlottenburg, Wallstrasse 33. Der Prospekt sagt von diesem Präparat: „Völlig unschädlich, ohne Farbstoff, polizeilich erlaubt, bewahrt in einem Zusatz von 1 g auf 1 Pfund Wurstmasse die Wurst, speciell die Schnittfläche, unbedingt vor dem Grauwerden und verhindert gleichzeitig ein Verderben, Ranzigwerden resp. Umschlagen der Wurst.“ Preis 3/4 Liter 3,50 Mark. Das Präparat ist eine fast klare, ganz blassrosa gefärbte, fade schmeckende wässerige Lösung von 4,4 % Zucker, 1,5 % Salpeter und geringen Mengen Kochsalz und Borsäure; das spec. Gewicht beträgt 1,0337.

2. „Rubro-Karnit, rother Fleischsaft“ von derselben Firma. „Völlig unschädlich, mit Farbstoff, zur Verhütung des Grauwerdens der Wurst.“ Auf 1 Pfund Fleisch soll 1 g der Flüssigkeit genommen werden. Sie bestand aus einer 3,5%-igen wässerigen Lösung eines dunkelrothen Theerfarbstoffs. Derselbe bildet ein rothes Pulver, mit einem Stich ins Blaue, ohne Metallglanz, leicht löslich in Wasser und Glycerin, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Amylalkohol und Aether. Die Lösung zeigt keine Fluorescenz, die Farbe wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert; ein Wollfaden wird beim Kochen mit der Lösung schnell und dauerhaft gefärbt.

K. Windisch.

E. Polenske: Chemische Untersuchung von zwei amerikanischen Konservirungsmitteln für Fleisch und Fleischwaaren. — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1899, **15**, 365—366.

1. Zanzibar-Carbon, ein schwarzbraunes, schwach süsslich und zugleich nach Rauch riechendes Pulver, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich, soll nach den Angaben des Fabrikanten einen aus dem Gummi eines nicht genannten Baumes stammenden Farbstoff enthalten, der in wässeriger Lösung ähnliche Wirkungen wie das

Räuchern hervorrufe. Die mit dieser Lösung bestrichenen Würste, Schinken und Speckseiten sollen angeblich eine schönere Farbe, grössere Haltbarkeit und angenehmeres Aroma erhalten als durch den Räucherprocess. Die Angaben des Fabrikanten wurden durch die Analyse nicht bestätigt. Das Präparat enthielt 70,9% Mineralbestandtheile, davon 70,5% Chlornatrium. Der Farbstoff enthielt Chlor und Stickstoff und erwies sich nach seinen Reaktionen als Vesuvin oder Bismarckbraun in der Form des Chlorhydrats; aus dem Chlorgehalte wurde die Menge des Farbstoffes zu 22,5%, aus dem Stickstoffgehalte zu 23,5% ermittelt. Das als Geruchskorrigens zugesetzte ätherische Oel erinnerte im Geruche gleichzeitig an Fenchelöl und Lavendelöl. Der Rauchgeruch des Präparats hat mit dem Farbstoff nichts zu thun.

2. Freeze-Em, ein trockenes, hellrosa gefärbtes, schwach parfümirtes Pulver, ist in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. 1 Pfund kostet 75 Cents. Kleinere Fleischstücke sollen mit dem Pulver eingerieben, grössere mit einer Lösung gewaschen werden. Das Präparat bestand aus wasserfreiem Natriumsulfit mit 15,6% Natriumsulfat und Spuren von Kochsalz und Soda. Die kleine Menge Farbstoff, dessen rothe wässerige Lösung durch Mineralsäuren blau wurde, erinnerte an die Tropäoline.

K. Windisch.

Pellerin: Ueber die Zusammensetzung der Fleischkonserven. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 20—25.

Da die verschiedenen Theile des Fleisches eines Thieres eine verschiedene Zusammensetzung haben, wandte Verf. seine Aufmerksamkeit der in den Konservenbüchsen enthaltenen, bei der Fabrikation (dem Kochen) der Konserven entstandenen Bouillon zu. Diese soll bei derselben Fabrikationsweise stets annähernd die gleiche Zusammensetzung haben. Zur Probenentnahme erhitzt man die Konservenbüchse 15 Minuten im kochenden Wasserbade und lässt die verflüssigte Bouillon durch eine eingebohrte Oeffnung der Büchse ausfliessen. Nach dem Erkalten hebt man das erstarrte Fett ab. Die Untersuchung der Bouillon aus 8 Büchsen von Fleischkonserven führte zu folgenden Ergebnissen: Wasser 79,88 bis 80,06, im Mittel 79,97%; Trockensubstanz 19,70 bis 19,93, im Mittel 19,81%; Asche 1,84 bis 2,07, im Mittel 1,96%; Phosphorsäure (P_2O_5) 0,141 bis 0,172, im Mittel 0,154%; Chlornatrium 0,130 bis 0,163, im Mittel 0,144%; Gesammtstickstoff 2,47 bis 3,23, im Mittel 2,81%; Alkoholextrakt 4,50 bis 7,95, im Mittel 6,01% mit 1,00 bis 1,88, im Mittel 1,38% Asche; wasserlösliche Bestandtheile 1,65 bis 1,71, im Mittel 1,67% mit 0,20 bis 0,26, im Mittel 0,22% Asche; Aetherextrakt 0,01 bis 0,02%. Beim Kochen von Fleisch im Autoklaven verliert es 45% an Gewicht; letzteres bleibt dann konstant. Eine Konservenbüchse, deren Inhalt aus 800 g Fleisch und 200 g Bouillon besteht, repräsentirt den Nährwerth von 1,454 kg frischem Fleisch.

K. Windisch.

Glage: Zur Salmiak-Fäulnissprobe. — Zeitschr. Fleisch- und Milchhyg. 1899, **9**, 83—86.

Eber bezeichnet die Fäulniss als ammoniakalische Gährung und giebt als Merkmal derselben die Bildung von freiem Ammoniak an. Dies ist nicht richtig. Viele Bakterienarten bilden in Kulturen freies Ammoniak. Die Nebelbildung bei der Salmiak-Fäulnissprobe beweist in diesen Fällen nur das Bestehen bakterieller Umsetzungen, die aber nicht als Fäulniss bezeichnet werden können. Auch bei bakteriell erzeugten pathologischen Veränderungen wird häufig Ammoniak frei, z. B. im Eiter. Auf Fleisch, das in Lake gelegen hat, ist, wie schon Eber angiebt, die Salmiak-Fäulnissprobe nicht anwendbar, da Pökelfleisch schon an sich freies Ammoniak durch Reduktion des

zugesetzten Salpeters enthalten kann. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Kohlenhydraten in Fleischwaaren verlaufen die bakteriellen Zersetzungen anders als bei deren Abwesenheit; es tritt Säuerung ein und nicht Bildung von Ammoniak und übelriechenden Produkten (z. B. in mehlhaltigen Würsten). Gegenwart kleiner Mengen von Kohlenhydraten verzögern die Ammoniakbildung. Die Widerstandsfähigkeit der Muskelfaser kann auf ihren Glykogengehalt zurückgeführt werden. Beim Faulen von Muskelfleisch tritt Ammoniakbildung zeitlich später auf als bei Blutpräparaten. An letzteren ist schon nach 24 Stunden Ammoniakbildung nachweisbar; an Muskelfleisch kann diese noch fehlen, wenn es schon alt oder verdorben riecht und oberflächlich eine leicht schmierige Beschaffenheit annimmt. Die in den ersten Stadien der Zersetzung des Muskelfleisches vornehmlich thätigen verflüssigenden Kokken bilden ganz allgemein nur wenig Ammoniak. In Transsudaten und Exsudaten entsteht schon sogleich nach dem Erkalten Ammoniak, ohne dass Fäulniss eingetreten ist. Ueber die Gegenwart von Toxinen giebt die Eber'sche Salmiakprobe keine Auskunft. Die Bildung von Toxinen und Ammoniak fällt zeitlich nicht zusammen; einerseits kann ein Fleisch Toxine enthalten und frei von Ammoniak sein, und andererseits kann reichlich Ammoniak gebildet sein, ohne dass Toxine vorhanden sind. Die Ammoniakbildung ist somit kein specifisches Merkmal der Fäulniss und liefert keinen sicheren Beweis für die Gesundheitsschädlichkeit des Fleisches. Dieser wird erst durch eingehende bakteriologische Untersuchungen erbracht. *K. Windisch.*

Eduard Stadler: Ueber die Einwirkung von Kochsalz auf Bakterien, die bei den sogenannten Fleischvergiftungen eine Rolle spielen. — Arch. Hyg. 1899, **35**, 40—82.

Folgende Bakterienarten, die bei Fleischvergiftungen eine Rolle spielen, wurden zu den Versuchen herangezogen: Drei Arten Bacterium coli commune, Bacillus enteritidis Gaertner, Bacillus morbificans bovis und Bacillus proteus vulgaris, ferner noch eine Reihe anderer pathogener Bacillen. Zunächst wurden üppig wachsende Kulturrasen auf Agar-Agar mit einer dünnen Schicht sterilen Kochsalzes bestreut und kräftige Bouillonkulturen mit Kochsalz gesättigt. Die Kulturen von Bacillus enteritidis Gaertner waren nach $4^1/_2$ Wochen, von Bacillus morbificans bovis und von Bacterium coli commune aus einer Ratte nach 3 Wochen abgetödtet; die Kulturen der beiden anderen Coli-Arten waren nach 6 Wochen und die Kulturen von Bacillus proteus vulgaris nach 3 Wochen noch lebenskräftig. Weiter wurde Bouillon, die 7, 8, 10, 12 und 15 % Kochsalz enthielt, mit wechselnden Mengen kräftig wachsender Kulturen von Bacterium coli, Bacillus morbificans bovis und Bacillus enteritidis geimpft und die Entwicklung der Keime bei 22° und 37° geprüft. Bei allen drei Bakterienarten ergab sich in Bouillon mit 7 % Kochsalz anfänglich eine vorübergehende Entwickelungshemmung mit nachfolgender Vermehrung, in Bouillon mit 10 % Kochsalz und mehr eine völlige Entwicklungshemmung und Aufhören jedes Wachsthums. In Bouillon mit 8 % Kochsalz verhielt sich der Bacillus morbificans bovis wie in solcher mit 7 % Kochsalz, während die beiden anderen Bakterienarten bei 8 % Kochsalz gänzlich abgetödtet wurden. Die Grenze der Entwicklungsfähigkeit in Kochsalzlösungen liegt hiernach für Bacterium coli und Bacillus enteritidis zwischen 7 und 8 %, für Bacillus morbificans bovis zwischen 8 und 10 % Kochsalzgehalt des Nährbodens. Der Proteus vulgaris erfährt in 7- und 8 %-igen Kochsalzlösungen eine vorübergehende Entwicklungshemmung, in 10 %-igen vollständige Abtödtung. Hiernach gewährt das Pökeln dem Fleische

während der Dauer des Pökelprocesses einen Schutz gegen von aussen eindringende Bakterien, auch wird die Vermehrung von Bakterien, die sich vor dem Pökeln an der Oberfläche des Fleisches befanden, durch das Pökeln verhütet; doch muss der Salzgehalt der Pökellake, wenn die Bakterienentwicklung mit Sicherheit verhindert werden soll, mindestens 10 % betragen. Weniger günstig ist die Wirkung des Pökelns auf Fleisch, das bereits vor dem Pökeln Bakterien in sich birgt. Der Salzgehalt des Pökelfleisches ist fast stets geringer als 10 %, selten höher als 6 %. Die von dem Verf. studirten, bei Fleischvergiftungen vorkommenden Bakterienarten werden, wenn sie bereits in dem Fleische enthalten sind, unter keinen Umständen durch den Pökelprocess abgetödtet, vielmehr können sie sich sogar während des Pökelns vermehren. Immerhin aber findet durch die starke Salzlake eine Wachsthumshemmung der Bakterien statt, so dass das Pökeln verdächtigen Fleisches gegenüber dem Verbrauch im frischen Zustande zweifellos Vortheile bietet. *K. Windisch.*

G. Wesenberg: Beitrag zur Bakteriologie der Fleischvergiftung. — Zeitschr. Hyg. u. Infektionskrankh. 1898, **28**, 484—492.

In dem Fleische einer nothgeschlachteten Kuh, nach dessen Genuss im rohen Zustand eine Massenerkrankung ausbrach, wurde eine Bacillenart nachgewiesen, die nach ihren Eigenschaften zur Klasse der Proteusarten gehörte. Ob die Erkrankungen durch diesen Mikroorganismus, der für Mäuse stark virulent war, verursacht waren, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da weder von den Fäces noch vom Erbrochenen der Erkrankten (ein Todesfall kam nicht vor) Proben zur Verfügung standen. Das ausschliessliche und regelmässige Vorkommen desselben in allen untersuchten Fleischproben und in den damit inficirten Thieren, sowie die pathogenen Eigenschaften machen es jedoch sehr wahrscheinlich. Proteusarten (P. mirabilis und P. vulgaris) sind schon früher als Erreger von Fleischvergiftungen beobachtet worden. Wahrscheinlich ist die Infektion des Fleisches durch die Bakterien erst nach dem Schlachten in Folge schlechter Lagerung, aufeinander geschichtet in einem feuchten, dumpfigen Keller, erfolgt. Die früher für harmlose Saprophyten gehaltenen Proteusarten können hiernach beim Menschen schwere Erkrankungen hervorrufen. *K. Windisch.*

Sigismund Glücksmann: Fleischvergiftung, verursacht durch Bacillus proteus vulgaris. — Centrbl. Bakt. Parasitenk. 1899 [2. Abth.] **25**, 696—703.

Nach dem Genusse von rohem, halb geräuchertem Schweinefleisch erkrankten zwei Personen, von denen eine nach zwei Tagen starb. Es handelte sich um eine Nothschlachtung; an welcher Krankheit das Schwein gelitten hatte, war nicht festgestellt worden. Der Genuss des Fleisches von demselben Schwein in gebratenem und gekochtem Zustande hatte keine Erkrankung zur Folge. Das Schweinefleisch hatte 4 Tage in der Salzlake gelegen und nur 3 Tage im Rauch gehangen. Die Untersuchung des Magen- und Darminhaltes sowie des Blutes des Gestorbenen führten zu keinem einwandfreien Ergebnisse, da diese Leichentheile bereits in Fäulniss übergegangen waren. In dem Fleische wurde der Bacillus proteus vulgaris nachgewiesen, dessen Virulenz durch Thierversuche dargethan wurde. Ob die Krankheit des Schweines durch eine Infektion mit Bacillus proteus verursacht oder das Fleisch erst nach der Schlachtung mit diesem Bacillus inficirt worden war, liess sich nicht feststellen. Das Fleisch kranker Thiere scheint viel leichter einer nachträglichen Infektion durch Fäulnissbakterien zu unterliegen als solches von gesunden Thieren. *K. Windisch.*

Elophe Bénech: Toxalbumin aus dem Fleische des Flussaales. — Compt. rend. 1899, **128**, 833—836.

Da nach den Untersuchungen von A. Mosso im Blute des Aales ein giftiger Eiweissstoff enthalten ist, war es von Interesse, festzustellen, ob auch das Fleisch dieses Fisches ein Toxalbumin enthält. Das zerkleinerte, von Blut völlig befreite Aalfleisch wurde mit Wasser in der Kälte extrahirt. Aus dem unlöslichen Rückstande wurden die Globuline mit 6%-iger Kochsalzlösung, die Syntonine mit 0,033%-iger Salzsäure und die Nukleoalbumine mit verdünnter Natriumkarbonatlösung dargestellt; diese Stoffe erwiesen sich als nicht giftig. Dagegen wurde aus dem wässerigen Auszuge des Aalfleisches durch Ammoniumsulfat ein Toxalbumin ausgefällt. Dasselbe wird durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung aus seinen Lösungen gefällt, durch Kochsalz wird es nur wenig, durch Magnesiumsulfat nicht gefällt. Säuren erzeugen einen Niederschlag, der sich im Ueberschusse sowie in Alkalien wieder löst; Alkohol bewirkt eine starke Fällung. Der Eiweissstoff ist phosphorfrei. Die Elementaranalyse zweier bei 110° getrockneter Präparate ergab 50,31 und 50,04% Kohlenstoff, 7,95 und 7,81% Wasserstoff, 15,60 und 16,61% Stickstoff. Der Eiweissstoff erwies sich als sehr giftig; er wirkte bei Kaninchen in Mengen von 0,02 g auf 1 kg Thier innerhalb 6 Stunden tödtlich. Gegen Hitze ist er sehr empfindlich; schon bei 30° trübt sich die Lösung, bei 55° entsteht eine starke Fällung. Beim Erwärmen auf 40° verliert er bereits seine Giftigkeit. *K. Windisch.*

Rudolf Kunz: Die chemische Zusammensetzung des Tropons und einiger Troponnährpräparate. — Wiener klin. Wochenschr. 1899, **12**, 509—511.

Das Handelstropon besteht zu 1/3 aus animalischem und 2/3 vegetabilischem Eiweiss. Verf. untersuchte neben zwei Proben gemischtem Tropon auch das vegetabilische und das animalische Tropon mit folgendem Ergebniss:

Bestandtheile	Gemischtes Tropon		Animalisches Tropon	Vegetabilisches Tropon	
	Februar 1898 %	Februar 1899 %	%	Februar 1898 %	Februar 1899 %
Wasser	12,07	8,85	7,67	8,78	10,56
Gesammtstickstoff	12,92	13,92	14,16	13,77	13,52
Rohproteïn	80,75	86,87	88,50	86,06	84,58
Mineralstoffe	1,24	0,77	0,735	2,46	—
Fett	0,303	0,05	0,04	0,08	—
Cellulose	0,916	0,525	0	2,36	—
Wasserlösliche Stoffe	1,85	—	2,87	2,81	—
Davon organisch	1,53	—	2,83	2,59	—
unorganisch	0,32	—	0,04	0,22	—
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0,117	—	0,0575	0,1475	—
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,354	0,325	0,241	1,138	1,22
Amidstickstoff	0,10	—	0,04	0,04	—
Eiweissstickstoff	12,426	—	13,42	13,575	—
Rohproteïn in der Trockensubstanz	91,83	95,30	95,85	94,3	94,4

Die neueren Präparate sind sowohl ihrer Zusammensetzung als ihrem Geschmack und Geruch nach besser als die älteren; sie sind auch erheblich feiner gemahlen. Das gemischte und das vegetabilische Tropon enthält Cellulose, was von den Untersuchern bisher übersehen worden ist. Nach dem Verfahren von Stutzer wurden in dem

Tropon kleine Mengen Nukleïnstickstoff nachgewiesen. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass das Tropon wirklich Nukleïn enthält, denn es wurde beim Veraschen mit Soda und Salpeter nicht mehr Phosphorsäure gefunden als beim Veraschen mit Soda allein oder ohne jeden Zusatz. Durch Ausziehen des vegetabilischen Tropons mit 10%-iger Kochsalzlösung wurde ein Körper gewonnen, der sich beim Erhitzen der Kochsalzlösung in Flocken ausschied und beim Erkalten wieder auflöste; er enthielt 67,23% Asche, 39,46% Phosphorsäure (P_2O_5), 19,35% Kalk (CaO), 4,44% Magnesia (MgO), 3,15% Natron (Na_2O), 9,21% Kohlenstoff, 2,88% Wasserstoff und war frei von Stickstoff und Schwefel. Aus dem vegetabilischen Tropon wurden nur 0,2% dieses Körpers gewonnen. Die Elementaranalyse der beiden Tropone ergab folgende Zahlen:

Nähere Bezeichnung	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %	Schwefel %	Sauerstoff %
Animalisches Tropon, wasser-, fett- und aschefrei	50,87	6,93	15,47	1,45	25,28
Vegetabilisches Tropon, wasser-, fett-, asche- und cellulosefrei	50,79	6,95	16,07	0,90	25,29

Beide Tropone zeigen eine sehr ähnliche Elementarzusammensetzung, die von derjenigen der Eiweissstoffe nur wenig abweicht. Einige Troponnährpräparate zeigten folgenden Wasser- und Proteïngehalt:

	Tropon-Chokolade %	Tropon-Zwieback %	Tropon-Brot %
Wasser	1,79	7,62	42,10
Rohproteïn	18,41	27,60	19,54

K. Windisch.

Joh. Frentzel: Ernährungsversuch mit Tropon. — Berl. klin. Wochenschr. 1898, **35**, 1103—1105.

Das Tropon enthielt 9,38% Wasser, 14,033% Stickstoff (87,73% Stickstoffsubstanz), 0,19% Rohfett, 1,23% Asche. Ausser Tropon wurden Reis, Zucker und Butter als Nahrung gereicht. Der Versuch dauerte 3 Tage und 8 Stunden. Von dem Gesammtroheiweiss der Nahrung wurden 90,23% verdaut, von dem aus dem Tropon stammenden Eiweiss 91,71%. Als im Koth das Reineiweiss bestimmt und allein in Rechnung gezogen wurde, ergab sich, dass 93,28% des Tropons resorbirt worden waren. In den 3 Versuchstagen wurden 99,58 g Eiweiss im Organismus angesetzt. Das Tropon wurde gern genommen und gut vertragen. *K. Windisch.*

Rudolf Neumann: Tropon als Eiweissersatz. Stoffwechselversuche am Menschen. — Münch. med. Wochenschr. 1899, **46**, 42—46.

In der Vor- und Nachperiode bestand die Nahrung aus Schwarzbrot, Romadurkäse, Cervelatwurst, Schweinefett und Zucker. In der Troponperiode wurden $^4/_5$ des Nahrungseiweisses durch Tropon ersetzt. Sämmtliche Nahrungsmittel wurden analysirt; das Tropon enthielt 81,02% Eiweiss, 0,18% Fett, 9,63% Wasser und 1,20% Asche. Täglich wurden 80,3 g Eiweiss (12,85 g Stickstoff), 145,9 g Fett und 230 g Kohlenhydrate eingenommen. Von dem eingenommenen Eiweiss wurden resorbirt: in der Vorperiode 85,15%, in der Nachperiode 84,61%, in der Troponperiode 83,37%. Das Tropon wird

hiernach nahezu ebenso gut ausgenutzt wie das Nahrungsmitteleiweiss, es vermag das letztere vollkommen zu ersetzen. Das Körpergewicht blieb während des Versuches nahezu konstant. Das Tropon wurde ohne Widerwillen genossen und gut vertragen. Bei einem Preise von 4 Mark für das Kilo ist der Stickstoff des Tropons billiger als der in Milch und Ochsenfleisch. Verf. kommt zu folgenden Schlusssätzen: Das Tropon vermag das Eiweiss anderer Nahrungsmittel vollständig zu ersetzen. Es verursacht im Befinden des gesunden und kranken Menschen keine unangenehmen Störungen und lässt sich auf die Dauer ohne Widerwillen nehmen. Der zur Zeit anhaftende, nicht unangenehme, aber auffällige Geschmack lässt sich in verschiedenen Nahrungsmitteln erfolgreich verdecken. Das Tropon ist billiger als Fleisch. *K. Windisch.*

Fröhner und Hoppe: Tropon, ein neues Nahrungseiweiss. — Münch. med. Wochenschr. 1899, **46**, 46—51.

Stoffwechselversuche an 6 kranken (epileptischen) Kindern ergaben, dass in 5 Fällen das Troponeiweiss bedeutend besser ausgenutzt wurde als das Milcheiweiss; Tropon wurde zu 75,6 bis 91,6 %, im Durchschnitt zu 83,4 %, das Milcheiweiss zu 66,2 bis 83,54 %, im Durchschnitt zu 74 % ausgenutzt. In einem Falle wurde in Folge besonderer Umstände das Tropon schlechter (zu 54 %) als das Eiweiss der Milch (zu 71 %) ausgenutzt. Das bei der Milchernährung bestehende Stickstoffdeficit wurde bei der Troponernährung theils erheblich kleiner, theils fand sogar ein Stickstoffansatz statt. Auch bei der Ueberernährung (sog. Eiweissmast) leistet das Tropon gute Dienste; es wurde auch hierbei relativ gut ausgenutzt (zu 72,3 bis 77,4 %), es fand Stickstoffansatz und Erhöhung des Körpergewichts statt. Zur Ernährung durch das Rektum ist das Tropon nicht geeignet; es wird unverändert aus dem Mastdarm wieder abgeschieden. Schliesslich wurden Versuche darüber angestellt, ob es möglich ist, einige Zeit ausschliesslich von Tropon zu leben. In einer fünftägigen Versuchsperiode lebten 3 Personen ausschliesslich von Tropon bezw. von Troponzwieback und Troponchokolade. Das Tropon wurde zu 75,9 bis 86,0 % ausgenutzt. Es fand eine Abnahme des Körpergewichts von 1 bis 2 kg statt, auch trat Eiweissdeficit ein, das subjektive Befinden der 3 Versuchspersonen war aber sehr gut und die Leistungsfähigkeit nicht vermindert. Das Tropon ist daher, insbesondere in der Form von Troponchokolade und Troponzwieback, auch zur Armeeverpflegung im Felde geeignet. *K. Windisch.*

Igo Kaup: Die Verdaulichkeit und Ausnutzbarkeit des Tropons. — Wiener klin. Wochenschr. 1899, **12**, 511—518.

Durch Darreichung grösserer Mengen Tropon während 8 Tagen an Menschen wurde festgestellt, dass es ohne Widerwillen, Unbehagen und Verdauungsstörung aufgenommen wird. Durch Fütterungsversuche an Hunden wurde sichergestellt, dass das Tropon völlig unschädlich ist, dass es das Nahrungseiweiss ersetzen kann und in erheblichem Maasse im Organismus angesetzt wird. Ein erster Stoffwechselversuch mit gemischtem Handelstropon dauerte 4 Tage; es wurden ausschliesslich Zwieback, Mehlsuppe und Kartoffelbrei mit Tropon verabreicht. Die Ausnutzung des Tropons und der gesammten Nahrung war nicht günstig. Verf. berechnete, dass 12,5 % der Gesammttrockensubstanz und 29,74 % des Gesammtstickstoffes der Nahrung und bezüglich des Tropons 38,9 % der Tropontrockensubstanz bezw. 33,03 % des Troponstickstoffes unverdaut im Koth wieder abgeschieden wurden. Es gelang nicht, Stickstoffgleichgewicht herzustellen; jeden Tag wurde mehr Stickstoff in Harn und Koth ausgeschieden, als mit der Nahrung aufgenommen. Weiter wurden an zwei Personen

Stoffwechselversuche einerseits mit vegetabilischem, andererseits mit animalischem Tropon ausgeführt. Bei der Versuchsperson I dauerte die animalische Troponperiode 7 Tage, die vegetabilische 5 Tage, bei der Versuchsperson II beide Perioden je 3 Tage. Von dem gesammten Stickstoff der Nahrung kamen bei der Versuchsperson I 70,0 % auf das animalische, 68,6 % auf das vegetabilische Tropon, bei der Versuchsperson II 73,0 % auf das animalische, 71,5 % auf das vegetabilische Tropon. Die Stoffwechselversuche führten zu folgenden Ergebnissen:

.Es blieben unverdaut von:	Vegetabilisches Tropon		Animalisches Tropon	
	Versuchsperson I %	Versuchsperson II %	Versuchsperson I %	Versuchsperson II %
der Gesammttrockensubstanz . . .	4,0	4,6	8,0	5,8
dem Gesammtstickstoff	9,5	11,2	26,4	17,1
der Tropontrockensubstanz	8,2	7,7	29,35	15,0
dem Troponstickstoff	4,6	7,7	29,0	16,1
dem Tropon im Mittel	6,4	7,7	29,2	15,6

Hiernach wird das vegetabilische Tropon erheblich besser ausgenutzt als das animalische; der Koth war beim Verabreichen des letzteren sehr reich an quergestreiften Muskelfasern. Bemerkenswerth ist, dass das animalische Tropon von zwei verschiedenen gesunden Versuchspersonen in so ungleichem Maasse ausgenutzt wird. Zur Erhärtung dieser Thatsachen theilt Verf. die Ergebnisse mehrerer von Gruber mit zwei Sorten Fleischzwieback angestellten Stoffwechselversuche mit; Fleischzwieback I war unter Verwendung von rohem, Fleischzwieback II von gekochtem gehacktem Fleisch hergestellt. Von dem Fleischzwieback I wurden nicht verdaut bei der Versuchsperson I 17,2 %, bei der Versuchsperson II 18,1 % des verabreichten Stickstoffes; von dem Fleischzwieback II wurden nicht verdaut bei der Versuchsperson I 13,3 %, bei der Versuchsperson II 33,1 % des dargereichten Stickstoffes. Auch aus diesen Versuchen ergiebt sich eine verhältnissmässig schlechte und bei verschiedenen Personen sehr abweichende Ausnutzung des animalischen Fleischeiweisses. Aus dieser Beobachtung ergiebt sich die Nothwendigkeit, mit neuen Nährpräparaten an mehreren Personen Stoffwechselversuche auszuführen, um ein sicheres Urtheil über deren Nährwerth zu gewinnen. Die Ausnutzbarkeit des gemischten und des animalischen Tropons kommt etwa der des Eiweisses der Mehlspeisen und des Brotes, die des vegetabilischen Tropons etwa der des Milcheiweisses gleich. *K. Windisch.*

J. Effront: Löslichkeit der Proteosen und Peptone in Alkohol. — Bull. Soc. Chim. Paris 1899 [3], **21**, 676—680.

Zur Trennung der Produkte der Pepsinverdauung ist von verschiedenen Forschern Alkohol vorgeschlagen worden. Ueber die Löslichkeit des Peptons in Alkohol finden sich in der Litteratur aber sehr verschiedene Angaben und hat es der Verf. daher unternommen, die Bedingungen der Löslichkeit des Peptons in Alkohol zu studiren. Bei diesen Untersuchungen hat es sich gezeigt, dass die Reaktion des Lösungsmittels von grossem Einfluss auf die Löslichkeit des Peptons ist. War das verwendete Handelspepton vollkommen neutral, dann war das Verhältniss zwischen dem löslichen und unlöslichen Theil ein konstantes. Reagirte das Pepton aber sauer, dann verminderte sich die Löslichkeit mit der angewandten Menge Pepton. Die Lös-

lichkeit der Proteosen, der Begleiter des Peptons, ist demnach abhängig von der Reaktion des Lösungsmittels. *A. Hebebrand.*

J. Effront: Ueber die Bestimmung der Albumosen und Peptone. — Bull. Soc. Chim. Paris 1899 [3], **21**, 680—683.

Der Verf. hat in einer früheren Arbeit (siehe das vorstehende Referat) gezeigt, dass aus neutraler Lösung die Albumosen durch Alkohol niedergeschlagen werden, während die Peptone in Lösung bleiben. Auf diese Beobachtung hin gründet der Verf. die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Handelspeptons. Eine bestimmte Menge (50 ccm) einer 5 %-igen Lösung des Rohpeptons wird mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge neutralisirt und das ausgeschiedene Syntonin auf einem gewogenen Filter gesammelt und ausgewaschen. Eine zweite, gleich grosse Portion derselben Lösung wird ebenfalls neutralisirt, dann auf ein bestimmtes Volumen (55 ccm) gebracht und vom Filtrat ein aliquoter Theil (44 ccm) mit Normalsalzsäure (8 ccm) und nach und nach mit Alkohol (250 ccm) versetzt. Beim Neutralisiren der klargebliebenen alkoholischen Lösung mit Normalnatronlauge (8 ccm) entsteht ein Niederschlag von Albumosen, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt wird. Aus dem alkoholischen Filtrat wird durch Abdampfen die Menge des Peptons erhalten. Enthielt die ursprüngliche Substanz mehr als Spuren von Mineralstoffen, dann sind die erhaltenen Gewichte des Syntonins, der Albumosen und Peptone durch Bestimmung des Stickstoffgehalts zu kontroliren.

Die Richtigkeit der nach vorstehender Methode erhaltenen Ergebnisse sucht der Verf. in Ermangelung anderer exakter Methoden auf folgende Weise zu bestätigen: Durch mehrmaliges Behandeln von Fibrin mit angesäuertem Wasser und Pepsin wird schliesslich eine fast aschefreie Lösung erhalten, welche Syntonin, Albumosen und Peptone enthält. Bekanntlich wirkt Pepsin auf derartige Fibrinlösungen in der Weise weiter ein, dass schliesslich nur noch Peptone in Lösung sind. Den Fortgang dieser Reaktion hat der Verf. nun mit Hilfe seiner Methode verfolgt und übereinstimmende Ergebnisse zwischen der letzteren und der Peptonisirung erhalten. *A. Hebebrand.*

Hugo Schrötter: Ueber die Albumosen des Pepton Witte. — Zeitschr. physiol. Chem. 1898/99, **26**, 338—342.

Verf. stellt nach früheren von ihm ausgeführten und veröffentlichten Untersuchungen Folgendes fest: Sowohl das Paal'sche Pepton als auch das durch künstliche Verdauung hergestellte Pepton ist schwefelfrei. Die Albumosen werden durch Säuren nicht in Pepton übergeführt. In dem Pepton Witte ist hauptsächlich eine schwefelärmere und eine schwefelreichere Albumose enthalten; die Albumosen sind von den Peptonen durch ihren Schwefelgehalt unterschieden. Das Molekulargewicht der Albumosen ist 2000 bis 3000, das der Peptone 300 bis 500. Bei der Einwirkung von Säuren auf Eiweiss entstehen die Peptone direkt aus dem Eiweiss, nicht aus den zuvor gebildeten Albumosen, die man früher als Uebergangsprodukte zwischen Eiweiss und Pepton ansah. Die Anschauung, dass aus den Albumosen und Peptonen durch Kondensation unter Wasseraustritt Eiweiss regenerirt werden könne, ist nicht haltbar. Die diesbezüglichen Ergebnisse von Henninger sind unrichtig; derselbe erhielt wohl unlösliche Körper, die aber mit regenerirtem Eiweiss oder Syntonin nichts gemein haben, sondern Acetylprodukte der Albumosen sind. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pepton Witte wurde eine wasserunlösliche Säure erhalten, die dem Desamidoalbumin von Schiff und der Oxyprotsulfosäure von Maly nahesteht. *K. Windisch.*

E. Zunz: Die fraktionirte Abscheidung der peptischen Verdauungsprodukte mittelst Zinksulfat. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 219—249.

E. P. Pick (Zeitschr. physiol. Chem. 1897, **24**, 246; diese Zeitschr. 1898, **1**, 280) hatte durch fraktionirte Fällung mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung aus dem Witte'schen Pepton vier Fraktionen erhalten: Primäre Albumosen (Protalbumose und Heteroalbumose) und drei sekundäre Albumosen (Deuteroalbumosen), A, B und C. Dieselben Albumosen werden auch durch fraktionirte Fällung mit kaltgesättigter Zinksulfatlösung (spec. Gew. 1,450) gewonnen. An Lösungen der reinen, durch fraktionirte Fällung mit Ammoniumsulfat gewonnenen Albumosen wurden zunächst die Fällungsgrenzen der einzelnen Fraktionen für Zinksulfat festgestellt. Für 10 ccm Gesammtlösung waren von kaltgesättigter Zinksulfatlösung nöthig zur Fällung der primären Albumosen 3,6 bis 5 ccm, zur Fällung der sekundären Albumose A 5,4 bis 6,8 ccm und der sekundären Albumose B 6,8 bis 8,8 ccm; die sekundäre Albumose C wurde nur durch Sättigen der Lösung mit feingepulvertem Zinksulfat gefällt. Auch aus einer Lösung von Witte'schem Pepton lassen sich sowohl in neutraler als auch in schwefelsaurer Lösung mittelst Zinksulfat diese Albumosen einzeln fällen. Die unteren und oberen Fällungsgrenzen der einzelnen Albumosen sind hier etwas andere; auch sind sie von der Koncentration der Peptonlösung abhängig. Am leichtesten gelingt die Trennung mittelst Zinksulfat in schwefelsaurer Lösung. Aus 300 g Witte'schem Pepton wurden grössere Mengen der einzelnen Albumosen dargestellt und durch ihr Verhalten und ihre Reaktionen charakterisirt. Es gelang dem Verf., mit Hülfe von Zinksulfat noch eine neue Deuteroalbumose Aα aus dem Witte'schen Pepton zu isoliren; sie ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten. Im Uebrigen wurden mit Zinksulfat dieselben Fraktionen erhalten wie mit Ammoniumsulfat: sehr viel primäre Albumosen und Deuteroalbumose B, viel weniger Deuteroalbumose A und sehr wenig Deuteroalbumose C. Auch mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumacetat lassen sich die einzelnen Albumosen aus dem Witte'schen Pepton isoliren. Die Fällungsgrenzen sind bei Anwendung dieses Salzes andere als bei Verwendung von Zink- und Ammoniumsulfat; die oberen Fällungsgrenzen liessen sich nur schwer und ungenau feststellen. Die Verwendung von Kaliumacetat empfiehlt sich indessen nicht, weil die Fällungen, mit Ausnahme der ersten, sehr träge eintreten. — Weiter prüfte der Verf. die Produkte der peptischen Verdauung von krystallisirtem Eieralbumin, krystallisirtem Serumalbumin, von Serumglobulin und von reinem Kaseïn auf ihr Verhalten gegen gesättigte Zinksulfatlösung. Wie dies schon früher für Ammoniumsulfat bewiesen wurde, wurden aus den Verdauungsflüssigkeiten der genannten Eiweissarten durch fraktionirte Fällung mittelst gesättigter Zinksulfatlösung dieselben vier Albumosefraktionen wie aus dem verdauten Fibrin (Witte's Pepton) gewonnen. Mit Ausnahme der Deuteroalbumose A waren die Fällungsgrenzen für die Albumosen der verschiedenen Eiweisskörper nahezu identisch. In dem Umstande, dass durch zwei ganz verschiedene Trennungsmittel, Ammoniumsulfat und Zinksulfat, aus den Produkten der Verdauung der Eiweisskörper dieselben Albumosefraktionen abgeschieden werden, erblickt der Verf. einen neuen Beweis für die Vielheit der peptischen Verdauungsprodukte. *K. Windisch.*

A. Albu: Zur Lehre vom Eiweissstoffwechsel. Vorläufige Mittheilung. — Fortschr. d. Medicin 1899, **17**, 505—508.

Verf. stellte eine Reihe von Stoffwechselversuchen mit dem Siebold'schen Milcheiweiss oder Kaseon an Kranken an, die sich im Zustande chronischer Unter-

ernährung befanden. Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen werden mitgetheilt: Erste Versuchsreihe. I. Vorperiode ohne Kaseon (4 Tage): Nicht resorbirt 6,45%, im Körper angesetzt 30,7% des Nahrungseiweisses. II. Kaseonperiode (die Hälfte des Nahrungseiweisses wurde durch Kaseon ersetzt; 4 Tage): Nicht resorbirt 3,6%, im Körper angesetzt 17% des Nahrungseiweisses. III. Nachperiode ohne Kaseon (3 Tage): Nicht resorbirt 6,29%, im Körper angesetzt 10,4% des Nahrungseiweisses. Zweite Versuchsreihe. I. Vorperiode ohne Kaseon (4 Tage): Nicht resorbirt 9,21%, angesetzt 16,3% des Nahrungseiweisses. II. Kaseonperiode (das ganze Eiweiss der Nahrung wurde durch Kaseon ersetzt; 4 Tage): Nicht resorbirt 11,6%, angesetzt 5,4% des Nahrungseiweisses. III. Nachperiode ohne Kaseon (3 Tage): Nicht resorbirt 4,64%, im Körper angesetzt 16,1% des Nahrungseiweisses. IV. Kaseonperiode (3 Tage): Nicht resorbirt 7,11%, im Körper angesetzt 12,3% des Nahrungseiweisses. Das Kaseon hat sich hiernach als Mittel zur Erhöhung des Eiweissbestandes des Körpers gut bewährt. *K. Windisch.*

Siegfried Weissbein: Farbenanalytische Untersuchungen über Nährpräparate. — Dissertation, Universität Berlin, 1899; Chem. Centrbl. 1899, I, 1114—1115.

Verf. untersuchte verschiedene Nährpräparate nach dem von Posner (diese Zeitschr. 1899, **2**, 577) angegebenen Verfahren mittels des Ehrlich-Biondi'schen Dreifarbengemisches (bestehend aus Orange G, Säurefuchsin und Methylgrün). Ueber die Ausführung des Verfahrens vergl. die Abhandlung von Posner. Peptonum siccum zeigte eine burgunderrothe Färbung, unter dem Mikroskop erkennt man Schollen von ziegelrother Farbe, die für Peptone charakteristisch ist. Eukasin (Salkowski) wurde grün gefärbt, unter dem Mikroskop zeigte sich eine grasgrüne Färbung, die für Kaseïn kennzeichnend ist; Eukasin enthält nichts anderes als Salze des Kaseïns. Nutrose (Röhmann), bestehend aus Kaseïn-Natrium, nahm entsprechend der theoretischen Erwartung ein stahlblaues Aussehen an. Hämalbumin (Dahmen) wurde braunschwarz gefärbt; unter dem Mikroskop sah man orangefarbene Theile (Hämoglobin) und rothgefärbte Schollen (Albuminate). Stärke und Fett nahmen die Färbung nicht an; Stärke lässt sich durch Jod, Fett durch Osmiumsäure (Schwarzfärbung) nachweisen. Mondamin blieb weiss mit etwas röthlichem Schimmer; unter dem Mikroskope sah man neben ungefärbter Stärke einige grüngefärbte amorphe Massen, entsprechend dem geringen Eiweissgehalte des Präparates. Hafermehl von Molitor und Co. enthält 68,5—72,7% Kohlenhydrate, 11,2—11,7% Proteïnstoffe, 1,07—2,7% Cellulose, 4,5—5,6% Fett, 1,5—1,6% Asche; nach der Färbung wurden neben unveränderten Stärkekörnern grüngefärbte Schalenbestandtheile und amorphe Eiweissmassen beobachtet. Timpe's Bisquitleguminose erschien nach der Färbung als ein hellgrünes Pulver mit dunkelgrünen Partien; unter dem Mikroskop erkannte man farblose Stärkekörner, grasgrüne Schalenbestandtheile und blaugrüne Nukleoalbumine. Hartenstein's Leguminosenmehl I enthält 27% Eiweiss, 62% Kohlenhydrate (darunter 13,9% Zucker und Dextrin) und 0,93% Phosphorsäure (P_2O_5) in der Trockensubstanz. Mit der Farblösung behandelt, wurde das Präparat rosenroth mit bläulichgrünen Partien; mikroskopisch erwiesen sich letztere theils als amorph, theils als Schalenbestandtheile. Die blau gefärbten Antheile sind als Nukleoalbumine aufzufassen. Knorr's diastasirtes Gerstenmehl enthält 10,9% Wasser, 7,9% Eiweiss, 1,4% Fett, 77,5% Kohlenhydrate und 1,4% Asche. Durch das Farbengemisch wird es rosaroth mit blauen Partien. Unter dem Mikroskop sieht man zahlreiche ungefärbte Stärkekörner und vereinzelte grüngefärbte Schalenfragmente. Mit Jod werden die Stärkekörner theils

blau, theils violett (dextrinirte Stärke). Sano, fermentirtes Gerstenmehl enthält 12,6 % Wasser, 1,46 % Asche, 1,58 % Fett, 13,45 % Eiweissstoffe, 0,82 % Cellulose, 3,77 % Dextrin, 0,99 % Maltose, 63,88 % Stärke und 1,45 % sonstige stickstofffreie Substanzen. Durch das Farbengemisch wird das Präparat hellgrün; mikroskopisch sieht man zahlreiche vereinzelt aufgeschlossene Stärkekörner, röthlich gefärbte Schollen von Klebereiweiss, grüngefärbte Eiweisstheile der Randzone und heller grüngefärbte Cellulosetheile. Nestle's Kindermehl wird hellgrau gefärbt; unter dem Mikroskop zeigen sich farblose Schollen von völlig aufgeschlossener Stärke (durch Jod nachgewiesen) und grün gefärbte amorphe Kaseïntheile. Kufeke's Kindermehl wird grün gefärbt; mikroskopisch erscheinen nur wenig gequollene, grösstentheils aufgeschlossene Stärketheile und grün gefärbtes Kaseïn. Opel's Nährzwieback, aus Weizenmehl, kondensirter Milch, Nährsalzen und Malzhefe hergestellt, wird grün gefärbt; mikroskopisch theils unveränderte, grösstentheils gequollene Stärke, grüngefärbtes Kaseïn, aber keine Cellulose. Theinhardt's Kindernahrung soll aus Kuhmilch und Eiweissstoffen, die durch ein pflanzliches Enzym löslich gemacht worden sind, und diastasirtem Weizenmehl bestehen. Sie wurde mit der Farblösung grasgrün; mikroskopisch grüne Bestandtheile zelliger Natur (Oberhautzellen), grüne und hellrothe Massen (Kaseïn, Albumin), ungefärbte Weizenstärke. Das Präparat enthält unverdauliche Cellulose und die schwer verdaulichen Eiweissstoffe der äusseren Schichten des Weizenkorns. Hygiama von Theinhardt, aus kondensirter Milch, besonders präparirten Cerealien und theilweise entfettetem Kakao hergestellt, enthält 4,13 % Wasser, 22,82 % Stickstoffsubstanz einschliesslich Theobromin, 6,65 % Fett, 52,80 % lösliche Kohlenhydrate, 10,50 % unlösliche Kohlenhydrate, 0,64 % Cellulose, 2,46 % Asche. Das Präparat wird braun gefärbt mit dunkelgrünen Partien; mikroskopisch hellbraune Kakaoschalen, grün gefärbte Bestandtheile der Oberhautzellen, vereinzelte grüne amorphe Massen (Kaseïn), vereinzelte dunkelrothe Schollen (Albuminate), ungefärbte Stärkekörner von Weizen und Kakao. Enterorose besteht hauptsächlich aus Weizen- und Hafermehl, die durch Malzextrakt und Hitze aufgeschlossen und dann mit Fleischlösung gebacken werden. Das Präparat enthält 6,7 % Wasser, 17,9 % Eiweiss, 11 % Fett, 59 % Kohlenhydrate, 0,9 % Cellulose, 3,8 % Asche; der hohe Fettgehalt rührt von Naturbutter her. Mit der Dreifarbenmischung gefärbt, ergab sich ein blaugrünes, mit röthlichen und grünlichen Partien durchzogenes Pulver; mikroskopisch zeigten sich unveränderte, ungefärbte Stärkekörner des Weizens und Hafers, grün gefärbte Schalenbestandtheile und grün gefärbte Nukleoalbuminmassen. — Die Farbenanalyse ist im Stande, über den Nährwerth der Nährpräparate zu orientiren und liefert wichtige Fingerzeige für ihre Verdaulichkeit. Insbesondere kann man erkennen, ob es sich bei Nährpräparaten um Klebereiweiss oder um schwer verdauliches Eiweiss der Randzone, um unveränderte oder aufgeschlossene und dextrinirte Stärke handelt. *K. Windisch.*

Patente.

Georg Döllner in Rixdorf b. Berlin: Verfahren zur Herstellung neutraler Verbindungen der Alkalien mit Eiweiss mittelst Alkalibikarbonate und event. in Gegenwart freier Kohlensäure. D.R.P. 100977 vom 13. Januar 1898. — Patentbl. 1899, **20,** 72.

Das gefällte, noch feuchte Eiweiss wird mit Alkalibikarbonat bis zur glasigen Quellung bezw. zähen Dickflüssigkeit mit oder ohne Unterstützung der Reaktion durch Wärme verarbeitet und das erhaltene Produkt getrocknet.

Das Verfahren kann auch zweckmässig in einer aus Kohlensäure bestehenden oder solche enthaltenden Atmosphäre vorgenommen werden.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.: Verfahren zur Darstellung neuer, in Wasser löslicher, beim Kochen gelöst bleibender Eiweissverbindungen. D. R. P. 102455 vom 20. Februar 1896. — Patentbl. 1899, **20**, 350.

Trillat hat schon früher (Compt. rend. 1892, **114**, 1278) die Einwirkung von Formaldehyd auf Eiereiweiss untersucht, hat aber unter Bedingungen gearbeitet, die ihm nur ein koagulirtes Produkt lieferten.

Trillat hat ein lösliches Eiweissderivat nicht erhalten. Die Erklärung für diese Thatsache wird darin liegen, dass er ein sauer gewordenes Eiweiss der Einwirkung von Formaldehyd ausgesetzt hat, oder dass der angewendete Formaldehyd Säure enthielt. Bei Gegenwart von Säure nämlich wird das Eiweiss durch Formaldehyd nicht in eine lösliche, beim Kochen der Lösung gelöst bleibende Verbindung umgewandelt; Bedingung für die Entstehung der letzteren ist die Abwesenheit von Säure.

Als wesentlich ist bei dem vorliegenden Verfahren hervorzuheben, dass dabei der nicht in Reaktion getretene Formaldehyd aus den veränderten Albuminen entfernt wird.

Bei der Ausführung des Verfahrens wird das Eiweiss mit dem Formaldehyd vermischt und einige Zeit stehen gelassen; die Lösung wird sodann mit Wasser verdünnt und eventl. unter wiederholtem Wasserzusatz gekocht, bis der Formaldehyd verdampft ist. Die Lösung wird sodann filtrirt und bis zur gewünschten Koncentration oder zur Trockne bei nicht zu hoher Temperatur eingedampft.

Die Lösung des neuen Eiweisskörpers (Protogen) wird durch Säuren gefällt. Sodalösung und Ammoniak bewirken keine Fällung.

Starker Alkohol fällt das Produkt in wasserlöslicher Form. Ebenso verhält sich Aceton.

Die neuen Produkte sollen für medicinische Zwecke werthvoll sein.

Finkler in Bonn a. Rh.: Gewinnung von Eiweisssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen und Produkten. D. R. P. 103538 vom 28. Februar 1897; Zusatz zum D. R. P. 93042 vom 14. Juni 1895. — Patentbl. 1899, **20**, 564.

Nach dem durch das Hauptpatent No. 93042 geschützten Verfahren werden Eiweisssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Gemischen und Produkten dadurch gewonnen, dass die den eiweisshaltigen Materialien beigemengten, theils unangenehmen, theils gesundheitsschädlichen Stoffe durch Erhitzen bezw. Sieden mit Wasserstoffsuperoxyd in lösliche Stoffe umgewandelt oder zerstört werden. Nach dem Zusatzpatent kann man diesen Zweck auch erreichen, wenn man eine Oxydation durch chlorsaure Salze (z. B. Kaliumchlorat) in Gemeinschaft mit Säure oder eine Reduktion mit phosphoriger Säure oder eine Zersetzung bezw. Löslichmachung der Nebenbestandtheile durch Phosphorsäure in der Hitze bewirkt.

Wilhelm Mössinger in Frankfurt a. M.: Verfahren zur Entfärbung des Blutes behufs Herstellung von farblosem Eiweiss. D. R. P. 105823 vom 26. Februar 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 969.

Das mit Wasser verdünnte Blut wird zwecks Aufhebung der katalysirenden Wirkung des Hämoglobins zunächst auf 69—70° erhitzt und, nachdem es durch Zusatz von Wasser auf etwa 50° abgekühlt worden ist, unter Umrühren mit Wasserstoffsuperoxyd erhitzt. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd kann auch Natriumsuperoxyd oder ein anderes geeignetes Superoxyd verwendet werden. Das auskoagulirte, gelblich gefärbte Eiweiss wird abfiltrirt, nochmals mit warmem Wasser nachgewaschen, abgepresst und nach Behandlung mit Alkohol und Äther in Form eines gelblichen Pulvers erhalten. *A. Bömer.*

Eier.

A. Panormow: Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albumin. — Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1899, **31**, 556—560; Chem. Centrbl. 1899, II, 480—481.

Bei der Dialyse des Albumins gegen 0,05 bis 0,5%-ige Lösungen von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, gewöhnliche Phosphorsäure, Pyro- und Metaphosphorsäure bei

Zimmertemperatur bildet sich bei Metaphosphorsäure ein Niederschlag, während bei den übrigen Säuren Lösungen entstehen. Letztere zeigen verschiedenes optisches Drehungsvermögen, das beim Erhitzen auf 100° noch vergrössert wird. Sowohl bei der Dialyse in der Kälte als auch beim Erwärmen entstehen Verbindungen des Albumins mit den Säuren von derselben Zusammensetzung. Die Aenderung des Drehungsvermögens kann nur von Polymerisation oder Depolymerisation herrühren. Ausser durch das Drehungsvermögen unterscheiden sich diese polymeren Verbindungen noch durch verschiedene Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass aus den in der Kälte entstandenen Verbindungen das krystallisirte Ausgangsalbumin sich durch Reduktion wiedergewinnen lässt, aus den bei 100° entstandenen Verbindungen aber ein amorpher Körper, allerdings von derselben Zusammensetzung, entsteht. — Der Verf. stellte Verbindungen dar, die auf 1 Molekül Albumin 5 Mol. Salzsäure, 3 Mol. Bromwasserstoffsäure, 2, 3, 4 und 5 Mol. gewöhnliche Phosphorsäure, sowie 3 und 7 Mol. Pyrophosphorsäure enthielten. Die Formel des Albumins ist dabei zu $C_{358} H_{432} N_{63} O_{83} S_3$ angenommen. Stellt man das Albumin durch Verdichten im Vakuum oder durch Koaguliren bei 100° oder durch Fällung mit Alkohol und Aether dar, so erhält man nach dem Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrome Präparate, die verschiedene Eigenschaften, aber die gleiche, durch die obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung haben. *K. Windisch.*

A. Panormow: Die Nomenklatur der Albumine des Eiweisses. — Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1899, **31**, 555—556; Chem. Centrbl. 1899, II, 480.

Nach den Untersuchungen des Verfassers enthalten die Eier verschiedener Vogelarten verschiedene Albumine. Er schlägt vor, aus historischen Rücksichten dem aus Ammoniumsulfatlösung leicht krystallisirenden Albumin aus Hühnereiweiss den Namen „Albumin" zu lassen und für die anderen Albumine je nach steigender Löslichkeit in Ammoniumsulfatlösung an den zoologischen Vogelnamen die Endungen „in", „inin" oder „inidin" anzuhängen. So wäre das amorphe, in Ammoniumsulfatlösung wenig lösliche Albumin aus Taubeneiern „Columbin", das andere krystallisirende, in Ammoniumsulfatlösung leicht lösliche Albumin „Columbinin" zu benennen. *K. Windisch.*

Thomas B. Osborne: Eieralbumin. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 477—485.

Nach Hopkins wird die Krystallisation des Eieralbumins durch Zusatz von Essigsäure zu der mit Ammoniumsulfat halbgesättigten Lösung bedeutend erleichtert. Noch günstiger wirkt nach den Erfahrungen des Verfassers ein Zusatz von verdünnter Salzsäure. Die Ursache dieses Verhaltens beruht darin, dass die Säuren mit dem Eieralbumin Verbindungen eingehen, die leicht krystallisiren. Durch fraktionirte Krystallisation von Eieralbumin bei Gegenwart von Essigsäure wurden 4 Fraktionen, bei Gegenwart von Salzsäure 3 Fraktionen krystallisirten Albumins erhalten. Zur Sättigung der ersten Fraktionen mit Salzsäure gegenüber Phenolphtaleïn waren 3 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül Albumin erforderlich, wenn man das Molekulargewicht des Albumins zu 15000 annimmt. Das sogenannte Albumin ist eine Verbindung der reinen Substanz mit einer Säure, einer organischen oder einer anorganischen. Gegen Lackmoïd ist das Eieralbumin alkalisch; es nimmt beträchtliche Mengen Salzsäure auf, ehe mittelst Tropäolin freie Säure nachgewiesen werden kann. Die Acidität ist von grösstem Einflusse auf die Koagulirbarkeit des Albumins beim Erhitzen. Wird es gegen Phenolphtaleïn genau neutralisirt, so koagulirt es überhaupt nicht; um es völlig zu koaguliren, müssen auf 1 Molekül Albumin 3 Moleküle Salzsäure zugegen sein. Das specifische Drehungsvermögen der ersten Fraktionen des krystallisirten

Eieralbumins war etwa — 29°, die späteren Fraktionen drehten stärker nach links. Zusatz kleiner Mengen von Salzsäure und Alkali verändert die Drehung nicht, Zusatz grösserer Mengen vermehrt die Linksdrehung erheblich. Hofmeister fand in mehrfach umkrystallisirtem Eieralbumin, entgegen anderen Forschern, nur 1,01 und 1,18% Schwefel. Der Verf. ermittelte demgegenüber in dreimal umkrystallisirtem Eieralbumin 1,70% und in den ersten Fraktionen des von ihm hergestellten krystallisirten Eieralbumins 1,57, 1,64, 1,61 und 1,61% Schwefel. Wie Panormow (diese Zeitschr. 1899, **2**, 283 u. oben S. 43) und Andere kommt auch der Verf. zu dem Ergebnisse, dass im Eiereiweiss zwei verschiedene Proteïnstoffe enthalten sind, die bei der üblichen Darstellung des Eieralbumins gemischt erhalten werden. *K. Windisch.*

Karl Dieterich: Die Jodabsorption des Hühnereiweisses. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 123.

Vaubel hatte (Chem. Ztg. 1899, **23**, 83) das Verfahren des Verf. zur Bestimmung des Jodabsorptionsvermögens des Hühnereiweisses als auf falscher Grundlage beruhend beanstandet, weil dabei nicht nur das intramolekular von dem Eiweiss aufgenommene Jod bestimmt werde, sondern alles Jod, das dabei als solches verschwinde, also auch das Jod, das durch sekundäre Reaktionen in Jodwasserstoffsäure, Jodsäure u. s. w. übergeführt werde. Der Verf. weist diesen Vorwurf als unbegründet zurück. Es komme für die Untersuchung und Beurtheilung des Hühnereiweisses gar nicht darauf an, wieviel von dem verschwindenden Jod von dem Eiweiss wirklich addirt werde, sondern wieviel Jod überhaupt dabei in Wirkung trete. Dass letztere Menge eine ganz bestimmte sei, dass sie analytisch feststellbar sei und dass die so gewonnenen Jodabsorptionszahlen für die Beurtheilung des Hühnereiweisses brauchbar seien, glaubt Verf. durch ein genügend grosses Zahlenmaterial bewiesen zu haben. Er verweist auf die Jodzahl der Fette, die allseits anerkannt sei, trotzdem bei den Fetten die Verhältnisse ganz ähnlich liegen als bei der Jodaufnahme des Hühnereiweisses; auch bei den Fetten bestimme man das gesammte in Wirkung getretene Jod und nicht nur das Jod, das in die Fettmolekül eingetreten sei. *K. Windisch.*

Patente.

Max Delavigne, Carl Helmerich und **Andreas Klüglein** in Sesslach, Oberfranken: Verfahren zur Konservirung von Eiern mittelst bewegten Wassers. D. R. P. 102676 vom 15. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 400.

Die zu konservirenden Eier werden in ein im bewegten Wasser befindliches eisernes Rad gelegt, welches durch das Wasser in Drehung versetzt wird.

Carl Reinhard in Kaiserslautern: Verfahren zum Konserviren von Eiern. D.R.P. 104909 vom 1. Februar 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 782.

Die Eier werden mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die Oberfläche derselben in ein vollständig luftdichtes Gefüge verwandelt wird, so dass ein Eindringen von Luft selbst bei sehr langer Aufbewahrungsdauer ausgeschlossen ist. *A. Bömer.*

Gährungserscheinungen.

E. Roux: Die Alkoholase. Die alkoholische Gährung und die Umwälzung in der Mikrobiologie. — Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1899, **37**, 54—57; Chem. Centrbl. 1899, I, 700.

Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker geht durch ein Enzym, die Sukrase, vor sich. Man hat sich deshalb gefragt, warum die Hefe, welche die Sukrase producirt, nicht auch fähig ist, eine Alkoholase zu erzeugen, welche den Zucker in

Alkohol und Kohlensäure zerlegt. Die Versuche von Berthelot, die Alkoholase durch Maceration von Hefe zu erhalten, verliefen resultatlos. Claude Bernard glaubte, dass ein alkoholisches Enzym in den Trauben existire, was Pasteur durch Versuche nicht bestätigt fand. Letzterer fasste die alkoholische Gährung als eine Lebensäusserung der Hefe auf, wogegen die beiden Genannten eine chemische Wirkung ohne Beihilfe der lebenden Zellen bei der Gährung annahmen. Verf. schreibt nun die neue Aera, welche für die Mikrobiologie anbrach, den Forschungen Pasteur's zu, welcher zeigte, dass auch bei den Infektionskrankheiten Kleinlebewesen durch die Erzeugung von Giften die Ursache der Erkrankungen sind und dass eine Analogie zwischen Gährung und Ansteckung vorhanden ist. Die von den krankmachenden Mikroben erzeugten Gifte verhalten sich wie die Enzyme. Man erhält sie aus den Kulturflüssigkeiten durch Extraktion, wie man die Sukrase aus dem Most erhält, auf dem die Hefe kultivirt wurde. Das Gift ist augenscheinlich durch die Mikrobenzelle erzeugt, von wo es in die umgebende Flüssigkeit übergeht. Häufig ist aber der Körper des Mikroben selbst das Gift. Dieses ist nur im Innern der Zellen zu beobachten. Die Extraktion des Giftes ist in diesem Falle eines der schwierigsten Probleme der Bakteriologie.

Verf. geht auf die Versuche von E. Buchner über, durch welche festgestellt wurde, dass in den Zellen ein Ferment, die Zymase, enthalten sei, welche Zucker in Alkohol und Kohlensäure spaltet, und dass man dieselbe durch Auspressen der Zellen gewinnen kann. Damit habe sich eine Umwandlung in den Anschauungen der Mikrobiologie ergeben, welche uns neue Gesichtspunkte eröffne. Die Theorieen von Pasteur über die Gährung seien aber nur insofern zu modificiren, als man die alkoholische Spaltung des Zuckers als einen rein chemischen Vorgang auffassen muss, wogegen die Erzeugung des Enzyms trotzdem eine Funktion der lebenden Zelle bleibt. Verf. fragt sich nunmehr, ob nicht eine Zeit kommen wird, wo man auch die Enzyme wird synthetisch darstellen können, und knüpft daran Betrachtungen über die Oxydase von Bertrand und ihre Beziehungen zu gewissen Metallverbindungen. *H. Will.*

Emil Chr. Hansen: Neue Untersuchungen über die Sporenbildung bei den Saccharomyceten. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 1—6.

In den vorliegenden Versuchen hat Hansen versucht, die Frage über das Verhalten der Sporenbildung zur Sprossbildung von neuen Seiten zu beleuchten. Die Versuche wurden in feuchten Kammern auf dem Mikroskoptisch angestellt. In einer Reihe wurde mit jungen, kräftigen, in Würze gezüchteten Zellen experimentirt, in einer anderen dagegen stammten die Zellen von ziemlich alten Würzekulturen her. In beiden Fällen wurden sie mit destillirtem Wasser 1—2 Stunden bei 2° C. ausgewaschen. Die Züchtung fand bei 25° C. in einer Ranvier-Kammer mit reichlicher Zufuhr von Luft statt und, mit Ausnahme von einem Falle, in destillirtem Wasser. Der Versuch wurde mit den beiden Arten S. cerevisiae I und Johannisberg II angestellt.

Obwohl die Nährflüssigkeit durch Auswaschen entfernt war, erzeugten doch die jungen Zellen durch Sprossbildung Kolonien; danach trat Sporenbildung ein, und zwar in der Weise, dass letztere zuerst in der Mutterzelle der Kolonie begann und von hier weiter bis an die jüngeren Glieder der Kolonie fortschritt. Es zeigte sich also Gesetz und Regel rücksichtlich dieses Verhältnisses. Nach ruhigem Stehenlassen während mehrerer Tage finden sich gemeiniglich auch Sporen in den jüngsten Zellen der Kolonie, d. h. in solchen Zellen, die keine Sprosse getrieben haben. Schon hieraus ist ersichtlich, dass die Hefezelle direkt ohne vorhergehende Sprossbildung Sporen erzeugen kann.

Wenn bei alten Zellen das richtige Stadium gewählt ist, so zeigt sich in diesem Falle gar keine Sprossbildung, sondern nur Sporenbildung in einer grösseren oder kleineren Anzahl der Zellen. Bei S. cerevisiae I trat dieses Stadium ein, nachdem die betreffende Würzekultur ca. 10 Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gestanden hatte; bei Johannisberg II noch nicht nach dem Verlauf von 3 Wochen, dagegen in einer 45 Tage alten Würzekultur. Auch die Hautzellen der zwei Arten bilden unter den beschriebenen Verhältnissen direkt Sporen.

Man wird also die junge, reich ernährte Zelle gleichfalls dazu bringen können, das Sprossstadium zu überspringen und sogleich Sporen zu bilden, nämlich wenn sie unter die für die Sporenbildung günstigen Bedingung gebracht wird, aber auf solche Weise, dass die Sprossbildung zugleich gehindert wird. Bei Johannisberg II gelang dies bei Züchtung in einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefelsaurem Kalium.

Die Hefenzelle kann als Konidie im Dienste der vegetativen Vermehrung auftreten, sich als Glied in ein Mycelium einreihen und in ihrem Innern Sporen entwickeln. Wenn die Spore während der Keimung aufschwillt, tritt sie als Hefezelle auf, und es ist wahrscheinlich, dass auch sie, wenn ihre Sprossbildung verhindert wird, zur indogenen Sporenbildung gebracht werden kann.

Die Sporenbildung kann verloren gehen und lässt sich in gewissen Fällen wieder herstellen. Nur in den wenigsten Fällen hat Dextrose die früher angegebene regenerirende Wirkung. In Würze kann sich die Züchtung bisweilen über ein Jahr erstrecken, ehe die ersten Zeichen der Sporenentwicklung sich wieder zeigen.

Die Aufbewahrung in Saccharose hat sich auch als zweckdienlich bewährt, wenn es sich darum handelte, das Sporenbildungsvermögen bei den aufbewahrten Hefen unverändert zu erhalten.

Für Züchtungsversuche, welche auf die Bestimmung von Artcharakteren ausgehen, wählte Verf. folgende Lösungen:

Pepton	1 %	Pepton	1 %
Dextrose	5 -	Maltose	5 -
Kaliumphosphat (Prim.)	3 -	Kaliumphosphat (Prim.)	3 -
Magnesiumsulfat	0,2 -	Magnesiumsulfat	0,5 -

Zur Vergleichung kam eine Würzekultur der gleichen Hefen. Die Vegetationen aus den 3 Flüssigkeiten verhalten sich gleich. Die verschiedene chemische Zusammensetzung des Nährbodens hat also in diesem Falle keinen Einfluss auf die Maximaltemperatur für die Sporenbildung gehabt. *H. Will.*

H. Lange: Ueber den Einfluss verschiedenartiger Stickstoffernährung auf die Hefe. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 49—51.

Verf. hat im Anschluss an die von Kusserow veröffentlichten Versuche über den Einfluss verschiedenartiger Stickstoffernährung der Hefe auf einzelne physiologische Eigenschaften derselben auf Veranlassung von Delbrück ähnliche Versuche unter besonderer Berücksichtigung der Brauereiverhältnisse angestellt. Ganz besonders war von diesem Gesichtspunkt aus die von Kusserow beobachtete Erscheinung, dass verschiedene Formen und Mengen der Stickstoffnahrung auf das Absetzen der Hefen von verschiedenartigem Einfluss sind, von Interesse.

Der Staubcharakter der mit Asparagin ernährten Hefe sowie der mehr klumpige, flockenartige der Peptonhefe war unverkennbar. Auch bei einem Parallelversuch, in welchem anstatt von Gährverschlüssen Watteverschluss gewählt wurde, konnte zwar

keine gesetzmässige Ab- und Zunahme der Gährthätigkeit der Hefe auf Grund verschiedener Stickstoffnahrung beobachtet werden, jedoch war der Kohlensäureverlust bei der stärksten Asparagingabe am grössten.

Um der Hefe günstigere Lebens- und Wachsthumsbedingungen zu schaffen, wurde die Nährflüssigkeit statt aus reiner Rohrzuckerlösung je zur Hälfte aus $18^{0}/_{0}$-iger gehopfter steriler Betriebswürze und Rohrzuckerlösung gleicher Koncentration hergestellt. Die mineralischen Bestandtheile sowie Stickstoffnahrung blieben nach Art und Menge dieselben wie im ersten Versuch.

Mit 4 in verschiedenen Nährlösungen gezogenen Hefen wurden Versuche angestellt. Ein wesentlicher Unterschied in der Gährthätigkeit der 4 Hefen ist auf Grund der vorliegenden Zahlenergebnisse nicht zu konstatiren. Beim Aufschütteln der Hefe nach beendigter Gährung schien dieselbe in der Flasche, welche nur einen Peptonzusatz erhalten hatte, ein wenig grobflockiger als in der Flasche, zu welcher Asparagin zugesetzt war. Bezüglich des Bruches konnte kein Unterschied beobachtet werden. Auch bei geringer Hefengabe waren irgendwelche Unterschiede nicht zu konstatiren.

In den folgenden Versuchen suchte Verf. der Hefe durch kalte und wiederholte Führung allmählich einen braufähigen Charakter zu geben. Bei allen diesen Versuchen traten die oben erwähnten Erscheinungen bezüglich der Pepton enthaltenden Würzen sowie des klumpigen und staubigen Charakters in verstärktem Maasse auf. Der grobflockige klumpige Charakter der Peptonhefe bildete sich mit der längeren, namentlich mit kalter Führung mehr und mehr aus. Unter dem Mikroskop zeigte sich die Peptonhefe stets mit beträchtlichem Eiweissgerinnsel durchsetzt, welches auf Zusatz von verdünnter Kalilauge in Lösung ging.

Da Eiweiss in solcher Menge unmöglich aus der natürlichen Bierwürze stammen konnte, und bei Parallelversuchen stets dieselbe Erscheinung auftrat, so war es naheliegend, die Flocken als ausgeschiedenes Pepton anzusprechen, umsomehr als Versuche bestätigten, dass aus einer klaren Peptonlösung durch Zusatz von $5\,^{0}/_{0}$-igem Alkohol schon eine beträchtliche Menge Pepton als flockiger Niederschlag zur Ausscheidung gebracht wird.

Die weiteren Untersuchungen beschränkten sich auf die Feststellung der Frage, ob das schnellere Absetzen der Peptonhefe in Folge ihres scheinbar klumpigen Charakters lediglich auf der erwähnten Peptonausscheidung in der sich allmählich mit Alkohol anreichernden Würze beruhe. Es wurde eine Pepton enthaltende Nährflüssigkeit hergestellt, in welcher sich durch den bei der Gährung entstehenden Alkohol kein Pepton mehr ausscheiden konnte. Es zeigte sich, dass die in dieser Nährlösung gewachsene Hefe in Bezug auf Absetzen und Charakter von Asparaginhefe nicht zu unterscheiden war. Anderseits kann die Erscheinung des schnelleren Absetzens auch annähernd bei der Asparaginhefe durch aufgeschwemmten, ausgeschiedenen Peptonzusatz hervorgerufen werden.

Wenn nun in der That das schnelle Absetzen der Hefen und somit auch der Bruch nicht allein auf einer physiologischen Beschaffenheit der Hefe beruht, sondern vielmehr in Folge des fällenden Einflusses der Eiweisskörper zum grössten Theil ein mechanischer Vorgang ist, so drängen sich unwillkürlich folgende Unterfragen auf:

1. Enthalten Würzen mit gutem Bruch mehr ausgeschiedenes Eiweiss als solche mit mangelhaftem Bruch?

2. Findet mit der Anreicherung der Biere an Alkohol eine entsprechende Steigerung der Eiweissausscheidung statt?

3. Reicht diese Eiweissausscheidung aus, um mechanisch eine fällende Wirkung auf die Hefe auszuüben?

Dass auch die Temperatur bei der Eiweissausscheidung von Einfluss ist, haben Versuche mit klaren Peptonlösungen gezeigt. *H. Will.*

C. Wehmer: Ueber die Wirkung einiger Gifte auf Hefe und Gährung. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 163—165.

Die bisher erhaltenen Resultate über die Wirkung von Giften auf Hefe und alkoholische Gährung stehen zuweilen in so auffälligem Widerspruch mit einander, dass irgend ein Faktor bei der Versuchsanstellung nicht berücksichtigt sein muss. Es ist dies vor Allem die Hefenmenge. Derartige Versuche haben zur Zeit noch ein anderes Interesse; sie bringen einen Beitrag zu der Frage nach dem Zustandekommen der Gährung überhaupt. Ein Process, der durch eine geringe Dosis „Gift" unterdrückt wird, lässt sich immerhin etwas schwerer als rein chemischer deuten. Andererseits lässt sich zeigen, dass hierbei die Menge der in Aktion tretenden Hefe von wesentlicher Bedeutung ist. Verf. beschränkt sich zunächst auf kurze Mittheilungen einiger mit arsenigsauren Alkalien angestellten Versuche, behandelt die mit Formalin, Sublimat, Benzoësäure und Chloroform nebensächlich und will speciell den Nachweis führen, dass sie nur relativ langsam tödtend auf Hefen wirken, zur gänzlichen Unterdrückung der Gährung aber selbst in ansehnlichen Dosen noch nicht geeignet sind.

Im ersten Abschnitt wird die Wirkung von arsenigsaurem Kalium und Natrium mit der von Formalin, Sublimat, Benzoësäure und Chloroform verglichen, im zweiten der Einfluss der Koncentration des arsenigsauren Salzes festgestellt, im dritten der Einfluss der Hefenmenge auf die Gährfähigkeit arsenithaltiger Würze. Im vierten Abschnitt behandelt Verf. die Frage, ob ein wirkliches Absterben der Hefe stattfindet, und giebt zum Schluss folgende Zusammenfassung über seine Versuche:

Der Werth der arsenigsauren Salze als „Gift" ist nicht hoch zu veranschlagen, er steht weit hinter dem des Formalins und Sublimats und selbst noch hinter dem der Benzoësäure zurück. Allerdings heben 1—2 % Arsenit die Vermehrung der Hefe auf und wirken auch auf den Chemismus des Stoffwechsels verzögernd, doch verhindern sie Umsetzung des Zuckers in Alkohol nicht und wirken auch nur langsam tödtend auf die Zelle. Das Erlöschen der Lebensbedingungen ist ein sehr träges und fällt da, wo von vornherein etwas grössere Mengen wirksamer Hefesubstanz in Aktion treten, wenig ins Gewicht. Es unterliegt also auch keinem Zweifel, dass der Zusatz solcher Dosen von Arsenit (1—2 %) zu Gährversuchen nicht geeignet ist, die etwaige Mitwirkung lebenden Plasmas auszuschliessen; dazu bedarf es ganz anderer Gifte.

Verf. hebt das im Hinblick auf die neuerdings mit Presssäften von Hefen gemachten Versuche hervor, bei denen vorzugsweise 1—2 % arsenigsaures Alkali als Organismen- und Stoffwechselwirkungen ausschliessendes Mittel Verwendung fand. Allerdings muss ja ein Zerreiben und Auspressen des Inhaltes für das Leben der Zelle selbst von verhängnissvoller Wirkung sein — wobei im Einzelnen allerdings noch der Grad der Zertrümmerung eine Rolle spielt — und ein ferneres Zusammenwirken der Theile ohne Weiteres aufheben; da aber der Plasmakörper der Zelle ebenso wenig eine ganz strenge physiologische Einheit ist, wie z. B. der hochorganisirte Körper von Thier und Pflanze, so bleibt auch da noch Raum für ein kurzes Weiterspielen von Stoffwechselvorgängen in seinen abgetrennten Theilen, mögen das nun besonders geformte Elemente oder blosse Molekularverbände (lebendiges Eiweiss) sein. Als solche

Vorgänge sind aber die Wirkungen des nicht etwa einen wässerigen Auszug, sondern gleichsam „koncentrirte Hefesubstanz“ (Plasma + Zellsaft) darstellenden Presssaftes sehr wohl deutbar, denn thatsächlich sind sie quantitativ nur ein ausserordentlich schwacher und ebenso vergänglicher Rest der eminenten Leistungsfähigkeit der intakten Zelle. Ein an sich geringer Arsenitzusatz wird sie nicht hemmen können, wie das auch den Thatsachen entspricht; für das Vorliegen eines besonderen, vom Plasma verschiedenen Enzyms folgt daraus also nichts, denn die stoffliche Betheiligung des plasmatischen Lebenssubstrates an der Zuckerzersetzung steht schliesslich ja ausser Frage, und chemische Leistungen desselben sind natürlich an die eigentliche Substanz gebunden. In dieser Richtung sind nach dem Verf. die Presssaftversuche wohl eher zu verwerthen als für eine specielle Enzymtheorie der Gährung. *H. Will.*

Adolf Marbach: Ueber Amylomyces Rouxii und die industrielle Bedeutung des Amylo-Gährverfahrens. — Oesterr. Chem. Ztg. 1899, **2**, 178—181.

Im Jahre 1892 isolirte Calmette aus der sogenannten chinesischen Hefe einen Schimmelpilz, Amylomyces Rouxii, der die Eigenschaft besitzt, Stärke zu verzuckern. Es existirt in Ostindien und China eine uralte Methode der Branntweinbereitung aus Reis, bei welcher dem Schimmelpilz die Rolle des verzuckernden Fermentes und Gährungserregers [? Ref.] gleichzeitig zukommt. Die Alkoholausbeute beträgt pro 100 kg Reis 18 l, also bloss ein Drittel der möglichen Ausbeute.

Die ersten Versuche, den Amylomyces industriell zu verwenden, machten Boidin und Collette in Seclin bei Lille. Es gelang, aus 300 hl Schlempe 270 l Alkohol zu erhalten. Die Wirkung auf die Stärke ist nach den Versuchen von Boidin viel intensiver, wenn Amylomyces zuerst au[illegible] sich entwickeln kann, und erst nachher die Hefe zugesetzt wird.

Verf. beschreibt genau das Verfahren, wie es in der Fabrik zu Seclin geübt wird, wobei er sich zumeist an den Bericht der englischen Experten hält, welche im Vorjahre das Verfahren daselbst unter Beobachtung der rigorosesten Kontrole einer Prüfung unterzogen.

Die Gährbottiche sind eigentlich ungeheuere Reinzuchthefeapparate, bei deren Konstruktion keine jener Vorsichtsmaassregeln ausser Acht gelassen wurde, welche erforderlich sind, um jede Infektion zu verhüten. Die Maischen werden zum Zweck der Sterilisation bis zu einem Druck von zwei Atmosphären gekocht und kühlt man dann auf 38° C., die günstigste Temperatur für die Entwicklung des Pilzes, ab. Nach der Einsaat des Pilzes lässt man das Rührwerk unter mässigem Luftzutritt an. Dadurch wird verhindert, dass das Mycel an der Oberfläche wächst, und eine gleichmässige Temperatur erzielt. 20 Stunden nach der Aussaat zeigt die mikroskopische Prüfung, dass die ganze Masse der Maische von dem neugebildeten Mycelium des Amylomyces erfüllt ist. Man kühlt nun bis 33°, stellt die Luft ab und bringt einige Kubikcentimeter einer reingezüchteten Hefe zur Aussaat. In Seclin wird die aus einer Kolonial-Melasse-Destillerie stammende Rasse „Gentil“ verwendet, welche hohe Temperaturen, selbst 40° verträgt. In Belgien werden auch andere Hefenarten genommen.

96 Stunden nach Zugabe der Hefe ist die Gährung zu Ende. Die Zeitdauer vom Dämpfen bis zur Destillation beträgt 5 Tage.

In einer Tabelle giebt Verf. eine Uebersicht über den Verlauf der Gährung. Aus derselben ist ersichtlich, dass selbst nach Einwirkung des Amylomyces noch genug Stärke in Lösung und auch suspendirt ist, dass ferner die Verzuckerung parallel mit

der Gährung vor sich geht, bis schliesslich alle Stärke abgebaut ist und der gebildete Zucker total vergohren ist. Von der theoretischen Ausbeute wurden in dem angeführten Falle 97,5 % erhalten, eine Ausbeute, die bisher noch in keiner Maisbrennerei erhalten wurde.

Die Qualität des Spiritus und die Ausbeute an Feinsprit bei der Rektifikation beim Amyloverfahren ist eine bessere als jene beim alten Verfahren.

Jedenfalls liegt hier ein Verfahren vor, welches auf rein wissenschaftlichen Grundsätzen beruht, dessen Einführung einen Schritt nach vorwärts gegenüber dem alten Verfahren bedeutet. *H. Will.*

Georges Jacquemin: Neue Beobachtungen über die Entwicklung aromatischer Principien durch alkoholische Gährung in Gegenwart einiger Blätter. — Compt. rend. 1899, **128**, 369—371.

In weiterem Verfolg seiner früheren Versuche konstatirte Verf., dass die Rebenblätter verschiedener Weinberge, in Most von gleicher Zusammensetzung gebracht, ein Produkt mit verschiedenem Geschmack oder Bouquet ergaben, wenn der Most mit der gleichen Hefe vergohren wurde. Bei direkter Zugabe der ganzen oder zerkleinerten Blätter erhält der Wein einen besonderen Geschmack, der an getrocknete Blätter erinnert und zum Theil die durch die Gährung hervorgerufenen Geruchsstoffe verdeckt. Es wurden daher durch Diffusion und Koncentration im Vakuum syrupöse Extrakte der Blätter von Reben edelster Sorten hergestellt. Dieser Extrakt, der die Glykoside des Blattes enthält, hat an und für sich einen unangenehmen Geschmack, der so lange bleibt, bis die Gährung beginnt.

Wenn man an Stelle der Blätter in den Most vor der Vergährung durch eine ausgewählte Hefe eine mässige Menge des Blätterextraktes giebt, erhält man einen bedeutend verbesserten Wein. Das aromatische Princip diffundirt in die weinige Flüssigkeit, die Hefe findet in dem Zusatz günstige Existenzbedingungen. Verf. hat während der letzten Weinernte an verschiedenen Orten Frankreichs zahlreiche Versuche mit Roth- und Weissweinen gemacht und überall günstige Erfolge erzielt. *H. Will.*

Carl Böttinger: Studien über Hefe. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 313.

Die Mittheilung von Wehmer über die Wirkung einiger Gifte auf Hefe und Gährung, sowie von G. Jacquemin (Vergl. das vorstehende Referat) über die aromatischen Principien durch alkoholische Gährung in Gegenwart gewisser Blätter, insbesondere der Reben, veranlassten den Verf., auch seinerseits einige Beobachtungen mitzutheilen, deren Ergebnisse in unmittelbarem Zusammenhang mit den Angaben der genannten Forscher stehen.

Bei Gegenwart von kaustischem Kalk allein und einer Mischung mit Kupfervitriol, wie sie zum Bespritzen der Weinstöcke benutzt wird, trat in allen Versuchen nach Zusatz von Hefe eine Zuckerzerstörung, in zwei Versuchen sicher keine Kohlensäureentwicklung ein.

Schon in einer früheren Abhandlung berichtete Verf. über die gährungshemmenden Eigenschaften der Glyoxylsäure. Werden zu 60 ccm Wasser 1 ccm syrupöse Glyoxylsäure, 3 g Presshefe und 5 g Traubenzucker gegeben, so beobachtet man zwar anfangs eine langsam verlaufende Gasentwicklung, dieselbe hört aber bald auf und die Hefe lagert sich wie todt ab. Gleichwohl ist sie nicht todt, denn die Mischung nimmt einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch an. Werden nach Ablauf von etwa 14 Tagen nochmals 2 g Presshefe eingetragen, so bewirkt dies eine andauernde

Entwicklung von Kohlensäure. Es deutet dies an, dass die Wirkung der Glyoxylsäure abgeschwächt worden sei. Von den 5 g Zucker fanden sich nach 30-tägiger Versuchsdauer und nach 11 Tagen nach dem zweiten Hefezusatz 1,429 g Traubenzucker im Filtrat vor, aus welchem sich Oxalsäure, die vorher nicht da war, und noch viel Glyoxylsäure als Kalksalz abschieden.

Charakteristisch war vor Allem der penetrante aromatische Geruch des Filtrats. Da nun nach älteren Angaben Glyoxylsäure in Rebenblättern gefunden worden ist, so decken sich die Wahrnehmungen des Verf. vielleicht mit den Beobachtungen von Jacquemin. Die der Glyoxylsäure homologe Brenztraubensäure wirkt ähnlich, aber nicht so energisch wie die Glyoxylsäure auf die Hefe ein, denn sie gestattet für eine längere Zeit die Entbindung von Kohlensäure. Sie bedingt das Auftreten eines intensiven Geruchs nach Steinklee, der nach Zugabe von frischer Hefe wieder mehr zurückgedrängt wird. Beim Abdampfen des Filtrats wird intensiver Weingeruch entwickelt. Nach 6-tägiger Versuchsdauer und 3 Tage nach Zugabe von frischer Hefe zur anscheinend unthätigen Mischung waren von 3 g Traubenzucker noch 0,072 g übriggeblieben. *H. Will.*

E. Dubourg: Ueber die Vergährung der Zuckerarten. — Compt. rend. 1899, 128, 440—442.

Die meisten Hefen produciren ein invertirend wirkendes Enzym, welches sich in den verschiedenen Kulturflüssigkeiten vorfindet. Es giebt aber auch solche, welche, in Rohrzucker eingesät, sich nicht entwickeln und keine Gährung hervorrufen. Wenn man diese Hefen in eine sehr stickstoffreiche Kulturflüssigkeit einsät, welche 5 % Glukose und 5 % Saccharose enthält, so tritt auf Kosten des ersteren Zuckers am nächsten Tag Gährung auf. Nach 4 Tagen ist nicht nur die ganze Glukose verschwunden, sondern auch der grösste Theil der Saccharose und der Rest des Zuckers ist völlig invertirt.

Diese Versuche erinnern an diejenigen von Bourquelot, welcher Galaktose in Gegenwart von Glukose zum Vergähren brachte; man braucht jedoch nicht auf die zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellte Hypothese zurückzugreifen. In der That kann man zeigen, dass die Invertirung der Saccharose unter Bedingungen vor sich geht, wo ein Hineinziehen in die Invertirung nicht stattfinden kann.

Man bringt eine gewisse Menge der Hefe in eine stickstoffreiche Nährlösung mit Glukose und Saccharose und wäscht dieselbe nach beendigter Gährung ein- oder zweimal mit sterilisirtem Wasser, dann giebt man zur Hefe eine Nährlösung mit Saccharose. Nach 24 Stunden ist der ganze Zucker invertirt und die Gährung ist in vollem Gange.

Die gleiche Erscheinung konnte man bei anderen Sacchariden oder Hexosen, welche für schwer vergährbar gelten, wie die Galaktose, beobachten. Man geht dabei in gleicher Weise vor, nur setzt man bei der Vorbereitung der Hefe an Stelle der Saccharose den zu prüfenden Zucker hinzu.

Alle untersuchten Zuckerarten vergohren mit mehreren Hefenarten, direkt oder nicht invertirend unter diesen Bedingungen; nur die Laktose leistete Widerstand. Die Galaktose, die Raffinose, die Trehalose, welche nicht vergähren, waren unter Bildung von Alkohol nach Einsaat von allen Hefen verschwunden.

Es scheint also hier eine allgemeine Eigenschaft der Hefen vorzuliegen, die sich zweifellos durch die Stickstoff- und Kohlenstoffernährung erklären lässt. Die Art der Ernährung beeinflusst die Sekretion von diastatisch wirkenden Substanzen, deren Mengen unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht sehr reichlich sind. *H. Will.*

O. Emmerling: Das Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton gegen Hefe. — Ber. deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 542—544.

Nach verschiedenen Beobachtern (Grimaux, Fischer und Tafel) soll das direkte Einwirkungsprodukt von Oxydationsmitteln auf Glycerin, wenigstens der Glycerinaldehyd, vergährbar sein.

Die wesentlichsten Bestandtheile der Glycerose, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, sind erst später von Piloty und A. Wohl in reinem Zustand gewonnen worden und erwiesen sich dieselben der Vergährbarkeit unzugänglich. Verf. hat deshalb ausser gewöhnlicher Brauerei- und Brennereihefe noch S. Pastorianus, S. ellipsoideus, Logoshefe und Schizosaccharomyces Pombe auf Lösungen von reinem Glycerinaldehyd und Dioxyaceton einwirken lassen. Das Resultat war in allen Fällen ein negatives; auch Gemische beider Substanzen vergohren nicht.

Die Widersprüche mit den früheren Angaben sind nur so zu erklären, dass in allen Fällen, in denen Gährung beobachtet wurde, die ersten Oxydationsprodukte des Glycerins durch Erwärmen bereits verändert waren. In der That hat Verf., nachdem er die nach Grimaux erhaltene Flüssigkeit längere Zeit bei 60° gehalten und mit Hefe versetzt hatte, eine allerdings recht schwache, aber deutliche, lang andauernde Kohlensäureentwicklung beobachtet. Alkohol nachzuweisen gelang nicht. *H. Will.*

M. Dienert: Ueber die Gährung der Galaktose. — Compt. rend. 1899, **128**, 569—571 und 617—618.

Dubourg hat kürzlich gezeigt, dass die Vergährbarkeit eines Zuckers nur eine Frage der Akklimatisation ist. Verf. hat bei dem Studium über die Vergährung der Galaktose die gleichen Resultate für alle Hefen erhalten, welche für sehr aktiv gegenüber der Galaktose gelten.

Man kultivirt eine solche Hefe in dem gleichen stickstoffhaltigen Substrat in zwei verschiedenen Gefässen, von welchen das eine Saccharose (A), das andere Galaktose (B) enthält, wäscht dieselbe nach der Gährung zweimal mit destillirtem Wasser und bringt sie dann in eine 10%-ige Galaktoselösung.

Mit der Hefe B tritt Gährung nach 3—6 Stunden ein, mit Hefe A dagegen erst nach 2—4 Tagen. Es macht sich also eine Verzögerung geltend, obgleich die Hefen die gleiche Aktivität in Gegenwart von Glukose hatten.

A und B verhalten sich der Galaktose gegenüber identisch, nachdem sie die 10%-ige Galaktoselösung vergohren haben. B unterscheidet sich jedoch noch von A, wenn man die Hefe wiederholt mit Glukose zusammenbringt. Nach Beendigung der Gährung wäscht man die Hefe und kann dann beobachten, dass B immer an Galaktose akklimatisirt ist, während A, in der gleichen Weise behandelt, sich nur sehr schwer, nach 5—7 Tagen, an Galaktose akklimatisirt.

Die entgegengesetzten Resultate werden erhalten, wenn man die Sprossung nicht auf ein Minimum beschränkt, indem man eine grosse Menge Hefe für eine kleine Menge Zucker anwendet.

Manche Hefen, wie z. B. Sacch. Ludwigii, vergähren die Galaktose nicht, wenn man sie in ein stickstoffreiches Substrat bringt, selbst nicht bei Gegenwart von Glukose. Man kann jedoch eine sehr unvollkommene Gährung der Galaktose erhalten, wenn man zu diesem Zucker eine grosse Menge Hefe und 3% Aepfelsäure oder ein wenig Alkohol hinzufügt. Die Hefe braucht in diesem Falle nicht an die Galaktose akklimatisirt zu sein, wenn die Gährung nicht bis zum völligen Verschwinden des Zuckers fortgeführt werden soll.

Man kann den S. Ludwigii abtödten, ohne die Zymase zu vernichten, und noch eine zwar unvollkommene, aber schwache Gährung der Galaktose erhalten.

Die Vergährung der Galaktose erfordert also eine ganze Reihe von Bedingungen, welche die Glukose nicht verlangt.

Hefe, welche Laktose nicht vergährt, wird in stickstoffhaltige Nährflüssigkeit gebracht, welche mit gleichen Theilen Saccharose und Laktose versetzt ist. Die Laktose bleibt unangegriffen. Wird diese Hefe nach dem Auswaschen in 10 %-ige Galaktoselösung gebracht, so vergährt die Flüssigkeit erst nach 2—3 Tagen, wie mit der gleichen Hefe, die aus einer Kultur mit Saccharose allein erhalten wurde. Wird diese Hefe aber vorher an Galaktose akklimatisirt, indem sie bei Gegenwart dieses Zuckers gezüchtet wird, darauf für 48 Stunden in destillirtes Wasser oder Laktoselösung gebracht und dann wieder in Galaktose, so tritt die Gährung zwar sehr schnell ein, aber die Galaktose vergährt nicht vollständig. Die Hefe hat also ihre Anpassung an Galaktose eingebüsst; sie würde die Vergährungsfähigkeit gegenüber Galaktose behalten haben, wenn man an Stelle von Laktose irgend eine andere Zuckerart angewendet hätte, welche sie zu vergähren vermochte. Hefenarten, die Laktose vergähren, vergähren, in derselben Weise behandelt, Galaktose schon nach 1—2 Stunden sie sind also an Galaktose angepasst. Dieselben Hefen können aber, bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Saccharoselösung gezüchtet, wenn sie in Galaktoselösung verpflanzt werden, dieselbe erst nach 1—2 Tagen vergähren. Zur Erklärung dafür, dass Laktose Galaktose ersetzen kann, wenn es sich darum handelt, die Hefe an letztere Zuckerart zu gewöhnen, erinnert Verf. an Hill's Untersuchungen über die Umkehrbarkeit der Diastase. Nach der dort beschriebenen Methode kann man eine Laktase erhalten, welche Laktose in Glukose und Galaktose spaltet, so dass die Hefe beide Zuckerarten gleichzeitig verarbeiten kann und sich an Galaktose gewöhnt. *H. Will.*

O. Emmerling: Zur Kenntniss des Sorbosebakteriums. — Ber. deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 541—542.

G. Bertrand hat die Vermuthung ausgesprochen, dass das von ihm entdeckte „Sorbosebakterium" vielleicht identisch mit dem von Brown beschriebenen, bei der Essigfabrikation auftretenden Bacterium xylinum sei. Verf. kann nach seinen Untersuchungen diese Vermuthung bestätigen.

Auf geeigneten Nährflüssigkeiten, z. B. Bier, wachsen diese Pilze sehr üppig und bedecken in Folge ihrer ganz ausgesprochenen Neigung, Zooglöen zu bilden, die Oberfläche mit einer zähen, lederartigen Haut, welche nicht selten mehrere Centimeter stark wird. Im Anschluss an die Winterstein'sche Beobachtung, nach welcher die höheren Pilze ausser Cellulose eine chitinartige oder mit Chitin identische Substanz enthalten, hat Verf. diesbezügliche Untersuchungen angestellt und gefunden, dass sich nach Behandlung mit koncentrirter Salzsäure Glukosamin bildet. Dies beweist, dass die Zellenmembran des Sorbosebakteriums resp. Bacterium xylinum nicht aus reiner Cellulose besteht, sondern auch einen chitinartigen Körper enthält, und dass diese Substanz nicht nur bei den höheren Pilzen, sondern auch bei den niedrigsten Vertretern der Pflanzenwelt vorkommt, was auch G. Ruppel bezüglich der Tuberkelbacillen wahrscheinlich gemacht hat. *H. Will.*

Iwan Schukow: Ueber reine Weinhefen. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 195—197.

Um die Tauglichkeit einiger Rassen der Weinhefen für die Branntweinbrennerei zu untersuchen, hat Verf. eine Reihe von Versuchen im Laboratorium angestellt, durch

welche das Verhalten dieser Hefen zu Malzwürze und der Typus bezüglich der Vergährung bestimmt werden sollte. Die Resultate sollten zu einer Auswahl der passenden Rassen zu Versuchen in der Praxis führen. Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt: 1. mit Melitrioselösung und 2. mit gehopfter Würze.

Für die erste Reihe wurde 1 %-ige Melitrioselösung mit Hefenabkochung bereitet, in kleine Fläschchen gebracht und sterilisirt. Die geimpften Kölbchen blieben 3 Wochen bei 25—25,5 ° stehen. Hierauf wurden 3 ccm der von den Hefen abfiltrirten Flüssigkeit mit 1 ccm Fehling'scher Lösung vermischt, 5 Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt und die Reduktion beobachtet. Verf. verwendete zu diesem Versuch 57 Hefen. Für die zweite Reihe der Versuche wurden etwa 250 ccm sterilisirte gehopfte Bierwürze von 11,6 ° B. in gewöhnliche sterilisirte Flaschen, die mit Wattepfropfen verschlossen waren, gefüllt, mit der entsprechenden Hefenrasse geimpft und auf 25—25,5° gebracht. Von Zeit zu Zeit wurden die Kulturgefässe gewogen, und dauerte der Versuch so lange, bis der Verlust an Kohlensäure während 24 Stunden 0,1 g nicht überstieg.

Wie aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten ersichtlich ist, muss man die grösste Zahl der untersuchten Rassen zum Typus Saaz rechnen, nur die Hefe Nieder-Ingelheim gehört zum Typus Frohberg. Keine von den untersuchten Hefen nähert sich dem Typus Logos oder Pombe.

Einen dem Schizosaccharomyces Pombe naheliegenden Vergährungsgrad gab die Hefe S. mellacei (Jamaika). *H. Will.*

Gustav Syrée: Ueber den Konkurrenzkampf der Kulturhefe Frohberg mit Saccharomyces Pastorianus III unter verschiedenen Bedingungen. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 6—14, 50—53, 81—86 und 113—125.

Die früheren Arbeiten beschäftigen sich ausschliesslich mit der Beobachtung des Konkurrenzkampfes bezüglich der Vermehrung der in Betracht kommenden Hefen, ohne auf den Verlauf der Gährung und Untersuchung des Gährungsproduktes, besonders der Alkohol- und Säuremengen, näher einzugehen. Nach dieser Richtung hin hat Verf. auf Anregung von Prior einige Versuche angestellt.

Verf. giebt zunächst eine eingehende Beschreibung der Versuchsanstellung. Um zu vergleichbaren Resultaten kommen zu können, war es nothwendig, auch mit beiden Hefen allein, genau in derselben Weise wie für die Konkurrenzversuche Gährversuche anzustellen und zu untersuchen. Vergleicht man die Vermehrung von Frohberg bei 25 ° mit derjenigen von S. Pastorianus III bei derselben Temperatur, so ergiebt sich bei Frohberg sowohl eine grössere Vermehrungsenergie (4. Tag) als auch ein grösseres Vermehrungsvermögen, während bei 5—6 ° Frohberg sich S. Pastorianus III gegenüber schwächer vermehrt. Geht man von der Arbeitsleistung einer Million Zellen aus, so ist die Gährungsenergie und Gährwirkung von S. Pastorianus III bei 25 ° grösser als bei Frohberg, bei 5—6 ° sind sie jedoch bedeutend geringer. Bei der Vergleichung der von den beiden Hefen überhaupt gebildeten Säuremengen sieht man, dass bei 25 ° C. zuerst Frohberg überwiegt, nach 14 Tagen jedoch von S. Pastorianus III übertroffen wird. Bei 5—6 ° C. bildet S. Pastorianus III von Anfang an mehr Säure. Die Säurebildung dürfte in dem Konkurrenzkampf der säureempfindlicheren Kulturhefe gegenüber in erster Linie in quantitativer, in zweiter jedoch auch wohl in qualitativer Beziehung eine wichtige Rolle spielen.

Bei einer Temperatur von 25 ° C. wird durch eine geringe Beimischung von S. Pastorianus III zu Hefe Frohberg die Vermehrungsenergie sowohl wie das Ver-

mehrungsvermögen der letzteren bedeutend herabgedrückt. Durch Zusatz grösserer Mengen von S. Pastorianus III steigen sowohl Vermehrungsenergie als auch das Vermehrungsvermögen, ohne jedoch Frohberg zu erreichen. Wenn man die konstatirte Gährungsenergie und Gährwirkung mit in den Kreis der Betrachtung zieht, so erscheint es als wahrscheinlich, dass bei ursprünglicher Anwesenheit von $^1/_4$ S. Pastorianus III der Konkurrenzkampf zu Gunsten dieser Hefe entschieden ist. Trotz der vorhandenen Ueberzahl konnte Frohberg bei einer Beimischung von $^1/_{200}$ S. Pastorianus III anfänglich letztere Hefe nicht unterdrücken, nach 14 Tagen war jedoch S. Pastorianus III bis unter die Grenze der Nachweisbarkeit verschwunden, um nach 24 Tagen wieder seine Anwesenheit durch Askosporenbildung zu verrathen.

Bei 5—6° C. sind die die Vermehrung der Hefen erläuternden Zahlen in dem Konkurrenzkampf bei fast allen Verhältnissen grösser als bei Frohberg allein. Wenig beeinflusst erscheint Frohberg durch die Beimischung von $^1/_{200}$ S. Pastorianus III sowohl in der Vermehrung als in der Vergährung. Bei grösseren Mengen von S. Pastorianus III als Beimischung nähern sich die Zahlen für das Vermehrungsvermögen und für die Vergährung des Zuckers den für S. Pastorianus III geltenden, während die Vermehrungsenergie schwankt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass S. Pastorianus III, welcher in allen Verhältnissen während der ganzen Gährdauer nachweisbar war, ausser als $^1/_{200}$ Beimischung nach 8 Tagen im Anfang durch den Konkurrenzkampf stark in seiner Vermehrung zurückgehalten wird, später jedoch siegreich das Feld behauptet. Kleine Beimischungen von S. Pastorianus III zu Frohberg wirken bei 25° C. anfänglich hemmend auf die Alkoholproduktion, nach 14 Tagen jedoch und nach 28 Tagen, Frohberg allein gegenüber, fördernd.

Bei 5—6° C. ist, analog dem Verhalten bei 25° C., anfänglich ein hemmender Einfluss bemerkbar, während nach Beendigung der Gährung die Alkoholproduktion der konkurrirenden Hefen eine grössere ist als diejenige der einzelnen allein.

Die bei den Gährungen gebildeten Säuremengen erscheinen bei 25° C. anfänglich geringer als die von Frohberg allein gebildete Säure, bei längerer Gährdauer jedoch wird Frohberg überholt in 3 Fällen, am bedeutendsten in der Mischung $^3/_4$ Frohberg und $^1/_4$ S. Pastorianus III. Bei 5—6° C. nähern sich die Säurezahlen denjenigen von Frohberg.

Um zu erfahren, bei welcher Grenze eine Unterdrückung von S. Pastoriauns III durch Frohberg stattfindet, so dass er während der ganzen Gährung nicht mehr nachweisbar ist, wurden Versuche in Saccharose-Hefenwasser-Nährlösung und in Bierwürze in verschiedenen Mischungsverhältnissen angestellt, und zwar bis zu einer Beimischung von $^1/_{3000}$ S. Pastorianus III zu Frohberg = 0,0333 %.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dass bei 25° C. nach 4 Tagen noch S. Pastorianus III nachweisbar ist in der Mischung, welche mit $^1/_{400}$ dieser Hefe angestellt wurde, im weiteren Verlauf wird sie zurückgedrängt und scheint nach 14 Tagen schon bei der Gährung, welche mit $^1/_{200}$ S. Pastorianus III angestellt worden war, verschwunden. Daneben ist seine Vermehrung um so stärker, so dass er nach 8 Tagen in der Mischung, welche ursprünglich nur $^1/_{900}$ von ihm gegen $^{899}/_{900}$ Frohberg enthielt, nachgewiesen werden kann. Bei 5—6° verläuft der Konkurrenzkampf wesentlich anders.

In der Hefenwasser-Saccharoselösung scheint der S. Pastorianus III eine langsam fortlaufende Unterdrückung von Frohberg zu bewerkstelligen.

Die Resultate lassen erkennen, dass man bei der Untersuchung von Frohberg auf Anwesenheit von S. Pastorianus III während der verschiedenen Stadien der

Gährung zu ganz verschiedenen Ergebnissen kommen kann, und es erscheint wahrscheinlich, dass die etwas von einander abweichenden Resultate, welche Munsche bei 10—12° R. erhalten hat, veranlasst sind durch die verschieden gewählten Zeiten der Untersuchung. *H. Will.*

H. Will: Vergleichende Untersuchungen an vier untergährigen Arten von Bierhefe. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 151—156, 167—175, 186—189, 197—200, 207—212 und 223—227.

Verf. bringt in der vorliegenden Mittheilung die Fortsetzung des VI. Abschnittes seiner vergleichenden Untersuchungen, und zwar wird die Wachsthumsform der Kahmhautzellen 1. und 2. Generation und die Wachsthumsform der aus den Dauerzellen auf 10%-iger Würze und Biergelatine hervorgehenden Kolonien behandelt. Die Untersuchungen an Kahmhautzellen 1. und 2. Generation wurden an Reinkulturen ausgeführt. Zum Schluss werden die Hauptpunkte der im VI. Abschnitt gemachten Ausführungen zur Uebersicht zusammengestellt. Aus dieser seien hier folgende wiedergegeben:

Bei direkter Aussaat von Kahmhäuten der Stämme 2 und 93, welche wesentlich, zum Theil ausschliesslich, aus Kahmhautzellen 1. Generation bestanden, stimmte die regelmässige Wachsthumsform auf Würzegelatine mit derjenigen von Bodensatzhefe überein. Die Kahmhäute von Stamm 6 und 7 dagegen sind durch die Tendenz gekennzeichnet, unregelmässige Kolonien zu entwickeln. Noch schärfer tritt diese Neigung bei Stamm 6 und insbesondere bei Stamm 7 auf Biergelatine hervor. Die aus Kahmhautzellen 1. Generation hervorgegangenen Kolonien wachsen rascher aus als diejenigen aus Bodensatzhefe.

In Würze riefen die Reinkulturen der Kahmhautzellen 1. Generation Gährung hervor. In demselben Maasse, als die Zahl der nach Typus I gewachsenen Kolonien zunahm, wuchs auch das Sporenbildungsvermögen wieder. Die ersten Ueberimpfungen der Kahmhautzellen 1. Generation überzogen sich sehr rasch mit einer Kahmhaut.

Die Reinkulturen der Kahmhautzellen 1. Generation von Stamm 6 und 7 mit unregelmässiger Wachsthumsform können durch oft wiederholte Ueberimpfungen in Würze zu regelmässigem Wachsthum gebracht werden.

Die Bodensatzhefe, welche sowohl auf 10%-iger Würze wie Biergelatine den Wachsthumstypus I besitzt, erzeugt also im ersten Entwicklungsstadium der Kahmhaut durch ihre Form und Grösse sowie durch die Art der Entstehung charakteristische Zellen, welche bei einem Theil der Hefen auf den gleichen Substraten entweder ausschliesslich oder vorherrschend mit unregelmässiger (Typus II und III), bei einem anderen aber ausschliesslich oder vorherrschend mit regelmässiger Form wachsen. Da für Stamm 6 und 7 unter den gegebenen Verhältnissen die charakteristische Wachsthumsform der Bodensatzhefe die regelmässige, der Kahmhautzellen erster Generation dagegen die unregelmässige ist, darf hierin wohl ein Beweis gefunden werden, dass in diesem Falle in den Kahmhautzellen erster Generation eine von der Bodensatzhefe mindestens morphologisch verschiedene, eine selbständige Generation der Hefe und nicht bloss eine vorübergehende Veränderung der Zellen vorliegt.

Wenn bei Stamm 6 und 7 nach längerer Gährdauer aus der Bodensatzhefe eine gemischte Wachthumsform entsteht, so dürfte diese Erscheinung darauf zurückzuführen sein, dass in diesem Falle sich die Kahmhautzellen erster Generation schon gegen Schluss der Hauptgährung, und zwar bei Stamm 7 in viel grösserer Anzahl als bei Stamm 6, innerhalb der Nährlösung entwickeln.

Die Kahmhautzellen zweiter Generation (die Mycelform) behalten in Reinkulturen trotz Jahre hindurch fortgesetzter Ueberimpfung in geeigneten Flüssigkeiten ihre specifischen Eigenthümlichkeiten bei. Hierin liegt wohl ebenfalls ein Beweis für die Selbständigkeit derselben.

Die Wachsthumsform derselben ist eine zweifache. Erstens entstehen an den Enden der Mutterzellen gedrungen-ovale bis rundliche Seitenglieder, welche anfangs unregelmässige Zellhaufen bilden, später aber auch den Wachsthumstypus I annehmen. Zweitens entsteht, indem die Mutterzellen nur mit gestreckt-ovalen und wurstförmigen Zellen weiterwachsen, ein ausgebreitetes lockeres Netzwerk. Auf Würzegelatine ist die erste Wachsthumsform vorherrschend, auf Biergelatine die zweite. Auch bei wiederholter Ueberimpfung von Kahmhautzellen zweiter Generation in Würze werden schliesslich nur mehr Zellen (die Alkoholgährungsform) mit regelmässigem Wachsthum erzeugt.

Die Wachsthumserscheinungen der aus den „Dauerzellen" hervorgehenden Kolonien sind sehr mannigfaltige und treten sämmtliche Wachsthumstypen auf.

Der diagnostische Werth der Wachsthumsform von Einzelkulturen auf festem Substrat für die Untersuchung von Hefenarten oder -Rassen ist im Allgemeinen ein sehr geringer. Jedenfalls können nur vollständig gleichwerthige Kulturen mit einander verglichen werden. Für die Charakteristik der verschiedenen im Entwicklungskreis einer Hefenart auftretenden „Generationen" bietet die Wachsthumsform jedoch brauchbare Anhaltspunkte. *H. Will.*

Otto Reinke: Ueber Vakuumgährung. — Wochenschr. Brauerei 1898, **15**, 528.

Das Verfahren der Vakuumgährung wird seit einer Reihe von Jahren in Brauereien einzuführen versucht. Lebhaft aufgenommen haben es die Amerikaner. Besonders sorgfältig ist dasselbe in Pittsburg geprüft und beibehalten. In New-York wird dasselbe von einer Brauerei für Obergährung verwendet, in einer anderen nicht für den ersten Ansturm der Hauptgährung, sondern nur für die langsamere Nachgährung bei der Hauptgährung. In Chikago, Milwaukee, San Francisco, St. Louis verdeckte man die Gährbottiche, gewann die Kohlensäure, so dass ein wenn auch nur geringer Ueberdruck bei der Hauptgährung eintrat. Man gewinnt ein kohlensäurereiches, bouquetreiches Bier. In England und Australien ist das Vakuumverfahren mehr in Aufnahme gekommen, in Süd-Amerika war der Erfolg nur mässig. Nun beginnt die Einführung in Europa wieder. In Barmen, Stettin etc. ist das Vakuumverfahren ausgeführt. In Schweden und Norwegen arbeiten Brauereien zum Versuche mit diesem Verfahren.

In einigen Brauereien ist das Bier nach dem Vakuumverfahren besser geworden; hier war der Betrieb aber gefährdet durch alte Einrichtungen. Von anderer Seite wird zugegeben, dass die Biere nach dem Vakuumverfahren leer schmecken und nur mit anderen Bottichbieren verschnitten abgegeben werden konnten.

Die Reinigung der kostbaren emaillirten Vakuumgefässe ist sehr schwer.

Es bleibt übrig, das Verfahren sorgfältig zu studiren; ausgebildet ist es keineswegs, am ehesten wohl anwendbar für dunkle Biere, bei denen die Röstprodukte das Fehlen des Bouquets weniger bemerklich machen. *H. Will.*

Rudolf Aderhold: Untersuchungen über das Einsäuern von Früchten und Gemüsen. I. Ueber das Einsauern der Gurken. — Landw. Jahrb. 1899, **28**, 69—131.

Seit Jahrhunderten pflegt man gewisse Früchte und Gemüse dadurch zu konserviren und in einen besonderen geschmacklichen Zustand zu versetzen, dass man

sie einsäuert, d. h. sie entweder in ihrem eigenen Saft oder unter Zusatz von Wasser einer freiwilligen Säuerung überlässt. Wegen des in der Regel üblichen Zusatzes von Kochsalz wird das gleiche Verfahren bisweilen auch als Einsalzen bezeichnet. Am bekanntesten ist derartiges Einsäuern von Gurken und Weisskraut. Seltener schon werden Schnittbohnen und Grünfutter und noch seltener Tomaten, Aepfel, Kartoffeln und wohl noch manche andere Produkte in solcher Weise konservirt. Ueber das Zustandekommen und die Natur aller dieser Säuerungen ist bisher recht wenig bekannt. Verf. behandelt zunächst das Einsäuern der Gurken, indem er in einer Einleitung über die bedeutenden Mengen von Gurken, welche in einzelnen Gegenden, speciell in der Umgebung von Liegnitz gebaut werden (400000 Ctr.) und fast ausschliesslich zu Einsäuerungszwecken dienen, berichtet.

Im zweiten Kapitel wird der Verlauf der Rohsäuerung behandelt. Zunächst werden die verschiedenen Manipulationen und die verschiedenen Zusätze beschrieben. Alle haben sich empirisch durch die allmählich gesammelten Erfahrungen herausgebildet. Die Fernhaltung der Luft scheint für die Haltbarkeit der Gurken von grosser Bedeutung zu sein. Dagegen scheint die Säuerung sowohl bei Luftzutritt wie bei Luftabschluss zu verlaufen.

Um das Wesentliche von dem Unwesentlichen zu scheiden, wurde eine Anzahl Versuche angestellt unter möglichster Nachahmung des in der Praxis geübten Verfahrens.

Der allgemeine Verlauf einer Gurkensäuerung ist folgender: Die beim oder kurz nach dem Einfüllen der Gurken klare Flüssigkeit beginnt bei geeigneter Temperatur schon am folgenden Tage sich zu trüben und saure Reaktion anzunehmen. Am zweiten oder dritten Tage zeigt sich auf der Oberfläche meistens ein weissgrauer bis brauner, blasiger Schaum, der in den folgenden Tagen einer dicken, weissgrauen Kahmhaut Platz macht. Nach etwa 14 Tagen bildet sich allmählich ein grauweisser, schleimiger Bodensatz, der auch die untergetauchten Gurken stellenweise bedeckt. Fadenpilze treten, von der Kahmdecke abgesehen, höchstens auf aus der Flüssigkeit herausragenden Pflanzentheilen auf.

Der Maximalsäuregehalt der Flüssigkeit wird nach 2 bis 3 Wochen erreicht und schwankt zwischen 0,387 und 0,09 % auf Milchsäure berechnet. Die Reinheit des Geschmackes und die Haltbarkeit nehmen nach den Erfahrungen des Verf. mit dem Säuregrade zu.

Man kann in einem gesammten Säuerungsverlauf drei Perioden unterscheiden: die Jungsäuerung, äusserlich gekennzeichnet durch die Schaumbildung, die Reifsäuerung, die Zeit, wo das Säuremaximum erreicht oder bald erreicht ist, und die Periode der Säureabnahme oder das Stadium der Ueberreife.

Dem Kochsalz ist nicht nur Gewürzwerth zuzuschreiben. Es ist zwar für das Zustandekommen der Säuerung nicht absolut erforderlich, indessen sichert es den Verlauf und erhöht die Haltbarkeit des Produktes.

Durch die Erwärmung wird eine ganz bedeutende Beschleunigung der Säuerung herbeigeführt, die sich aus der gleichzeitigen Beschleunigung der Materiallieferung aus den Gurken und des Bakterienwachsthumes erklärt.

Der Säuerungsvorgang unter Oel verläuft ebenso schnell wie ohne Oel. Bei Luftabschluss aber wurde etwas mehr Säure gebildet als bei Luftzutritt. Durch die Oelbedeckung ist also die Säurezerstörung ganz bedeutend gehemmt. Dementsprechend sind auch die unter Oel eingemachten Früchte weit haltbarer als die völlig offenen Säuerungen.

Der Traubenzucker verschwindet während der Säuerung vollständig und es ist deshalb unzweifelhaft, dass er das Material für die Milchsäuregährung abgiebt. Der Rohrzucker dagegen ist in den meisten Fällen auch noch in gesäuerten Gurken nachweisbar, wenn er auch unverkennbar abgenommen hat. Für die Milchsäureproduktion hat er offenbar wenig Bedeutung. Möglicherweise kommen noch andere in den Gurken vorhandene Körper als Rohmaterialen für die Säurebildung in Betracht.

Die optisch inaktive Milchsäure, geringe Mengen von Essigsäure und Bernsteinsäure sind die Säuren der Gurkenbrühen.

Das Weichwerden der Gurken fasst Aderhold als eine partielle Lösung oder Verquellung der Zellwand auf.

Im dritten Kapitel werden die in den Säuerungen vorhandenen Organismen aufgeführt, welche sich in den Säuerungen der verschiedensten Herkunft vorfanden. Für den Einfluss, welchen ein Organismus auf Haltbarkeit und Güte der Gurken ausübt, waren „Gurkenstreifenkulturen" von unschätzbarem Werthe.

Die konstante Flora ist relativ arm. Am mannigfaltigsten gestaltet sich die Flora offener Säuerungen und namentlich deren Decken.

Oidium lactis ist ein regelmässiger Begleiter jeder Säuerung. Daneben treten in der Kahmdecke und untergetaucht nicht selten einige Sprosspilze (Torula, Mykoderma) auf.

Die Trubs von Gurkensäuerungen bilden eine weissgraue Masse, die unter dem Mikroskop ein merkwürdig konstantes Bild ergiebt. Neben Gliedern von Oidium lactis und den erwähnten Sprosspilzen besteht der Trub ausschliesslich aus unbeweglichen Bakterienmassen. Diese Trubzusammensetzung war dieselbe in den Säuerungen verschiedener Jahre und verschiedener Herkunft.

Nur Bacterium Güntheri und Oidium lactis wurden in allen Säuerungen gefunden, neben ihnen fast überall Bacterium coli. Von den aufgezählten Arten sind als Milchsäureerreger bekannt und auch hier als solche befunden worden: Bacterium coli Eich. und Bacterium Güntheri Lehm. und Neum. Verf. beschreibt Bacterium coli und Bacterium Güntheri und unterzieht die Beziehungen zwischen Bacterium Güntheri, acidi lactici und coli einer kritischen Besprechung.

Die neben den Milchsäureerregern in den Säuerungen gefundenen Organismen lassen sich in drei Gruppen zerlegen: Hyphenpilze, Sprosspilze und Bakterien.

Unter den Hyphenpilzen kehren zuerst Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus auf den Platten wieder, die sich auch als häufigste Gäste auf der Kahmdecke fanden. Ausserdem fand sich in einer Brühe Sporidesmium mucosum Sacch. var. pluriseptatum Karst. und Harris und eine Verticilliumart, welche Verf. Verticillium cucumerinum nennt. Einmal wurde Monilia candida Hansen gefunden. Von Sprosspilzen sind zwei Torula-Arten und eine Mykoderma-Art zur Beobachtung gelangt.

Unter den Bakterien beobachtete Verf. neben den Milchsäureerregern am öftesten fluorescente Bakterien. Neben diesen wurde mehrmals in Reif- und Jungsäuerungen der Heubacillus, Bacillus subtilis Cohn, angetroffen. Aus einer Brühe wurde wahrscheinlich Bacillus megatherium isolirt. Endlich hat Verf. noch 3 Bakterienformen isolirt, die er mit einer bekannten Form nicht identificiren konnte.

Im Kapitel VI bespricht Verf. die Bedeutung der Organismen für die Säuerung. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass man in dem Bacterium coli und Güntheri die wahren und wenigstens in den Säuerungen des Verf.'s auch einzigen Erreger der

Milchsäuregährung in den Gurkenbrühen vor sich hat. Allein es handelt sich hier noch darum, ihren gegenseitigen Werth für die Säurebildung abzuwägen und zu prüfen, welche von den erwähnten Begleiterscheinungen des Säuerungsprocesses auf ihre Rechnung zu setzen ist.

Unzweifelhaft ist Bacterium Güntheri in Hinsicht auf die Säuerungskraft mehr zu leisten im Stande als Bacterium coli. Es scheint, als bringe es Bacterium coli nicht viel über 0,5 % Milchsäure in den Brühen hervor, so dass über diesen Säuregrad hinausgehende Gährungen ihren höheren Gehalt Bacterium Güntheri danken würden. Da nach den Erfahrungen des Verf. Säuerungen, welche weniger als 0,5 % Säure enthalten, im Allgemeinen als minderwerthig bezeichnet werden müssen, so wäre also Bacterium Güntheri namentlich die Güte und Haltbarkeit der Säuerung zu danken. Die Schaumbildung wird durch Bacterium coli hervorgerufen.

Bacterium Güntheri beeinflusst das Aussehen und die Festigkeit der Gurkenstreifen in keiner sichtbaren Weise. Die mit Bacterium coli geeimpften Streifen dagegen zeigten eine schmutzig-weisse bis gelblich-weisse Auflagerung, unter deren Wirkung die Gurke schon vom dritten Tag an ihr Aussehen wesentlich ändert. Die Gurke verfiel, d. h. sie begann welk und weich zu werden, so dass sie zuletzt den Anschein einer faulen Masse erweckte.

Die neben den beiden Milchsäurebakterien in den Säuerungen gefundenen Organismen sind nach der Anschauung des Verf. gleichgültig oder direkt schädlich.

Ueberblickt man die Gesammtheit der Organismen, welche in den Säuerungen gefunden worden sind, so stellt sich letztere als ein Fäulnissvorgang dar, der aber durch die Milchsäurebildung ein eigenartiges Gepräge erhält.

Für die Praxis ergeben sich folgende Punkte: 1. Es ist dafür zu sorgen, dass bei Zeiten Zucker in die Gurkenbrühe kommt. 2. Dass genügend Zucker vorhanden ist, um mehr als 0,5 % Säure zu erzielen. 3. Dass zeitig ein kräftiger Milchsäureerreger in der Brühe vorhanden ist. *H. Will.*

G. Bruylants und **H. Druyts:** Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Stärke in Hefe. — Bull. assoc. Belge Chim. 1899, **18**, 20—26.

Für die Bestimmung der Stärke in der Presshefe sind die verschiedensten Verfahren angegeben, welche auf verschiedenen Grundsätzen beruhen. Verff. hatten Gelegenheit, dieselben theils in der ursprünglichen, theils in modificirter Form anzuwenden, und kamen dabei zu der Ueberzeugung, dass einige davon unter bestimmten Bedingungen Resultate ergeben, welche sich der Wirklichkeit nähern; jedoch verdient keine derselben unter allen Umständen völliges Vertrauen.

Die verschiedenen Verfahren, welche die Verff. versucht haben, bestehen 1. in der Zählung unter dem Mikroskop; 2. der Bestimmung auf indirektem Wege, 3. Ueberführung der Stärke in Glukose, 4. Löslichmachen der Stärke und kolorimetrische Bestimmung.

Verff. kritisiren eingehend auf Grund ihrer mit zahlreichen Ziffern belegten Untersuchungen, welche sie zum Theil mit bestimmten Mischungen von Hefe und Stärke ausgeführt haben, die verschiedenen Methoden und beschreiben ein neues Verfahren. Dasselbe gründet sich auf die Trennung der Stärke von der Hefe in Folge ihres verschiedenen specifischen Gewichtes.

Die Stärke wird zunächst in Jodstärke übergeführt, wodurch dreierlei erreicht wird. Erstens erhöht sich hierdurch das specifische Gewicht der Stärke, zweitens kann

das Absetzen der Stärke verfolgt werden. und drittens wird die Gährung, welche das Absetzen verzögern würde, verlangsamt. Die Verff. verfahren hierbei in folgender Weise:

Die Hefe, welche nach der mikroskopischen Untersuchung Stärke enthält, wird in Wasser vertheilt; hierauf setzt man Jodjodkaliumlösung hinzu. War die Hefe mit klarer Maische hergestellt, so bringt man die mit Jod versetzte Mischung direkt in eine Eprouvette und lässt absetzen. Wenn die Hefe dagegen mit trüber Maische hergestellt ist, so müssen die vorhandenen Zellreste, welche durch das Sieben nicht vollständig entfernt wurden, abgesondert werden. Zu diesem Zweck giesst man das stark verdünnte Gemisch auf ein Seidensieb von 120. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird auf ein Sieb von 140 gegeben. Hierauf wird die Mischung in einer grossen Eprouvette sich selbst überlassen; mit Hülfe eines Glasstabes, welcher an einem Ende mit einem Stückchen Gummischlauch überzogen ist, entfernt man die an der Wand der Eprouvette hängende Stärke.

Sobald der blaugefärbte Absatz von einer dünnen Hefeschicht bedeckt ist, dekantirt man und erneuert das Wasser. Der zweite Absatz entsteht viel schneller als der erste. Weitere Waschungen lassen die Stärke immer schneller absetzen. Man hört mit dem Waschen auf, sobald die mikroskopische Untersuchung keine oder nur mehr Spuren von Hefe erkennen lässt.

Der Absatz wird hierauf in einen Kolben gegeben und auf dem Wasserbade mit Salzsäure (spec. Gew. 1,125) so lange versetzt, bis man eine Flüssigkeit mit 2 % Säure erhält. Man erwärmt hierauf bis zur völligen Lösung der Stärke, dann fügt man ein wenig Kaliummetasulfit hinzu. In den meisten Fällen, wenn man mit frischen Hefen arbeitet, hat man es nur mit ganz geringen Rückständen zu thun, welche damit verzuckert werden können. Wenn jedoch der Rückstand sehr reichlich ist, was besonders bei Hefen, welche mit trüber Maische hergestellt sind, oder bei alten, schimmelig gewordenen Hefen der Fall ist, filtrirt man die Lösung, wäscht den Rückstand sorgfältig aus und verzuckert die klare Lösung.

Zahlreiche Versuche mit reinen Hefen verschiedener Herkunft, welche mit 3, 5, 10 und 15 % Kartoffelstärke versetzt waren, haben bei einem Zusatz von 3 % = 96,7 % der zugesetzten Stärke, bei einem solchen von 5 % = 97,1 %, einem solchen von 10 % = 100,8 % und bei 15 % = 99,2 % ergeben.

Für die Analyse muss die Grösse der Probe ihrem Gehalt an Stärke entsprechend sein, was sich durch eine vorläufige Untersuchung annähernd feststellen lässt. Für Hefen mit 3 und 5 % genügen Proben von 50 und 100 g. *H. Will.*

Geheimmittel.

Aufrecht: Untersuchungen neuerer Arzneimittel u. s. w. — Pharm. Ztg. 1899, 44, 23, 100, 306, 404 und 790.

Chinoral von Apotheker Karl Meyer in Apolda ist bei gewöhnlicher Temperatur von zähflüssiger, öliger Beschaffenheit, neutraler Reaktion, rothbrauner Farbe, eigenartigem Geruch und stark bitterem, hinterher brennendem Geschmack. Spec. Gew. = 1,348. Es enthält 3,52 % Gesammtstickstoff. Ausser Koffeïn wurden in dem Mittel Chloralhydrat und Chinin, letzteres als Hauptbestandtheil, festgestellt.

Glykoformal, vom Dresdener chemischen Laboratorium von Lingner als antiseptisches Mittel vertrieben, ist eine farblose, nach Formaldehyd riechende, süsslich-

brennend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,065 und sauerer Reaktion. Es besteht aus Formaldehyd 32,34 %, Glycerin 14,5 %, Wasser 53,16 %.

Jambolin, von Boersch in Berlin als Specificum gegen Diabetes angepriesen, eine trübe, schmutzig-gelbe, syrupdicke Flüssigkeit, ist im Wesentlichen eine mit Kochsalz und Pfefferminzöl versetzte Abkochung von Leinsamen.

Djoëatin „Boersch", das sich bei früheren Untersuchungen im Wesentlichen als aus einer kochsalzhaltigen Leinsamenabkochung bestehend erwiesen hatte, zeigte sich bei neuerer Prüfung als gänzlich verschieden von dem früheren Präparat. Es stellt jetzt eine gelbliche, schwach sauer reagirende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und Geschmack dar. Als Zusammensetzung des angeblich aus den Früchten von Syzigium Jambolana hergestellten „Djoëatin", das ein Mittel gegen Diabetes sein soll, ergab sich: Flüchtige Stoffe 96,454, Extraktivstoffe 1,346, Mineralstoffe 2,608. Die flüchtigen Bestandtheile waren Wasser und kleine Mengen ätherisches Oel, die Extraktivstoffe im Wesentlichen Pektinstoffe, Gallussäure und Harze. Die Mineralstoffe bestehen aus Chloriden und Phosphaten von Kalk neben geringen Mengen von Eisen, Kieselsäure und Sulfaten. Ausserdem enthält das Mittel sehr kleine Mengen Salicylsäure.

Stoffwechselsalze nach Dr. med. Hornung, von Boersch in Berlin erzeugt, stellen ein Gemisch von Kochsalz, Glaubersalz und präparirten Austernschalen oder Kreide vor, dem etwa 10% Hämoglobineiweiss zugesetzt ist. Als Zusammensetzung des Salzes, das zu etwa 75% in Wasser löslich ist und unter dem Mikroskop bräunlich-gelbe, amorphe Massen inmitten von Diatomenen und verschiedenen Krystallformen erkennen lässt, ergiebt sich: Feuchtigkeit 1,64, Organische Substanz 12,45, Salze 85,64; davon Chlornatrium 46,55, Natriumsulfat 23,03, Calciumkarbonat 6,47, Eisenoxyd 0,16, Thonerde 2,08, Kieselsäure 1,35, Phosphorsäure 2,36 %. Die organische Substanz besteht in der Hauptsache aus Hämoglobineiweiss mit 10,66 % Stickstoffsubstanz.

Sternolit, ein von der Sternolitgesellschaft in Dresden vertriebenes Fussbodenöl, dessen Anwendung eine reine, staub- und bakterienfreie Zimmerluft schaffen soll, ist ein gelbliches, fast geruchloses Oel, das bei 248° zu sieden beginnt, sich weder völlig verseifen noch acetyliren lässt und mit alkoholischer Kalilauge eine tief violette, auf Zusatz koncentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Farbe giebt. Die Hübl'sche Jodzahl wurde zu 12,7, die Koettstorfer'sche Zahl zu 10,66, das spec. Gew. zu 0,896, der Aschengehalt zu 0,027 % bestimmt. Es besteht demnach aus Mineralöl, dem ein geringer Zusatz desinficirender Stoffe beigegeben ist, da ihm thatsächlich baktericide Wirkung in geringem Grade innewohnt.

L'Amiotine, ein von Apotheker W. Weiss in Berlin vertriebenes, aus Seepflanzen bereitetes Mittel gegen Rhachitis, Anämie, Tuberkulose u. s. w., ist ein gelbliches, in Wasser theilweise lösliches Pulver von schwachem, eigenthümlichem Geruch und angenehmem Geschmack. In 100 Theilen sind enthalten: Feuchtigkeit 9,63, Eiweiss 10,79, Fett 4,25, lösliche Kohlenhydrate (Dextrin, Zucker) 9,68, Stärke 58,14, stickstofffreie Extraktivstoffe 1,46, Mineralstoffe 5,75; darin Phosphorsäure 1,401, Eisenoxyd 0,072, Kalk 0,466. Der Bromgehalt beträgt 0,0857 % der ursprünglichen Substanz.

Extrait de Malt français de Déjardin stellt eine rothbraune, aromatisch riechende Flüssigkeit von stark bitterem Geschmack dar, die in 100 ccm enthält: Extrakt 11,87, Alkohol 5,01, Eiweiss 0,57, Milchsäure 0,32, Maltose 5,18, Asche 0,386, Phosphorsäure 0,124. Spec. Gew. 1,0351.

Extrait de Malt parisien oder **Malt pur du Docteur Boyé** ist von dunkelrothbrauner Farbe, eigenthümlichem, entfernt an Pomeranzen erinnerndem Geruch und

bitterem Geschmack. Spec. Gew. 1,0522. In 100 ccm sind enthalten: Extrakt 16,45, Alkohol 7,33, Eiweiss 0,88, Milchsäure 0,12, Maltose 8,64, Asche 0,475, Phosphorsäure 0,162. Hopfenbestandtheile waren nicht nachzuweisen, dagegen indifferente Aromatica.

Haby's Bindenwasser „Es ist erreicht" von Hoffriseur Fr. Haby in Berlin ist eine hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. In 100 ccm sind enthalten: Salicylsäure 0,25, reducirende Kohlenhydrate 2,12, Wasser 92, Alkohol 6, aromatische Stoffe. Polarisation im 200 mm-Rohr + 3,2°. Das Präparat besteht vermuthlich aus einer aromatisirten Lösung von Dextrin und Salicylsäure in sehr verdünntem Alkohol. Preis einer Flasche von 50 g 2 Mark.

Javol, Kopf- und Haarwasser von Wilhelm Anhalt in Colberg, eine stark alkalisch reagirende, trübe, braune Flüssigkeit von bitterem Geschmack und starkem Geruch nach Citronenöl. Bei mehrstündigem Stehen scheidet sich an der Oberfläche eine ölige, schwachgelbliche Schicht ab, die aus ätherischem und fettem Oel besteht. Spec. Gew. bei 15° = 0,974. In 100 ccm wurden ermittelt: Fettsäuren 1,04, Extraktivstoffe 1,68, Alkohol 17,12, Wasser 74,98, ätherisches Oel etwa 5,0, Mineralstoffe 0,18. Die Extraktivstoffe bestehen im Wesentlichen aus Gerbstoff, Zucker und Farbstoff. Das aus dem Abdampfrückstand isolirte Fett besitzt eine Hübl'sche Jodzahl von 46,4 und eine Koettstorfer'sche Zahl von 195,4. Die Asche besteht fast ausschliesslich aus Kaliumkarbonat. Das Javol wäre demnach herzustellen aus: Rindstalg 1,0, Citronenöl 5,0, Chinatinktur 15—20,0, Kaliumkarbonat 0,2, Wasser zu 100,0.

Fixolin, Barterzeugungsbalsam von Paul Koch in Neuenrade, ist ein Gemenge von Wachs, Unschlitt, Schweinefett, Alkohol, Perubalsam und indifferenten aromatischen Stoffen. Preis einer Blechschachtel mit 20 g Inhalt 1,50 Mark.

Kögler's Haarwuchsbeförderungspomade von Ferdinand Kögler in Hof besteht aus reinem Kokosfett, das einen Zusatz von ätherischem Oel erhalten hat, neben geringen Mengen eines scharfen, schwefelhaltigen Oeles, vermuthlich Senföl. *C. Mai.*

Frobenius: Analyse des Geheimmittels „Cochylit", eines neuen Universalmittels gegen alle Pflanzenkrankheiten. — Pharm. Centralh. 1899, **40**, 397.

Der Cochylit stellt ein schmutzig-graues, nicht gleichmässiges Pulver von stark alkalischer Reaktion dar, das Holztheile, Kohle und Sand enthält. In 100 Theilen sind enthalten: Feuchtigkeit 1,3, beim Erhitzen flüchtige Bestandtheile (hauptsächlich Schwefel) 58,24, Gesammtschwefel (freier und gebundener) 60,56, in Salzsäure Unlösliches (Sand, Kohle etc.) 12,9, in Wasser Lösliches 11,39, davon als Calciumthiosulfat berechnet 4,76, als Calciumhydrosulfid berechnet 4,88, Calciumoxyd 19,3, Alkalinität (auf CaO berechnet) 18,77, Kohlensäure (als $CaCO_3$ berechnet) 3,25. Ausserdem sind vorhanden Eisen, Aluminium, Mangan, Magnesium und Alkaliverbindungen. Ferner Spuren Arsen, Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Weiter sind geringe Mengen Kampher, Thieröl (in Raps- oder Leinöl gelöst), sowie eine leim- oder harzartige Substanz vorhanden. Es ist wahrscheinlich, dass der Cochylit aus den Abfallprodukten von Leblanc-Sodafabriken regenerirter Schwefel ist, dem die anderen Substanzen nur zur Maskirung beigemengt sind. Preis für 100 kg 15,50 Mk. *C. Mai.*

Levurin, als Mittel gegen Furunkulose empfohlen, ist getrocknete Bierhefe oder auch ein Extrakt daraus.

Manicure ist eine Paste aus Zinnoxyd mit etwas Karmin und Bergamottöl.

Negrolin ist ein dem Kreolin entsprechendes Desinfektionsmittel.

Sudol, ein von der chemischen Fabrik Seelze in Hannover hergestelltes Mittel gegen übermässige Schweissabsonderung, ist eine Mischung aus Wollfett und Glycerin, die mit 3 % Formaldehyd versetzt und mit Gaultheriaöl parfümirt ist. (Pharm. Ztg. 1899, **44**, 490.) *C. Mai.*

Carboformal von Max Elb in Dresden ist ein wahrscheinlich aus Karbolsäure und Formaldehyd hergestelltes Desinfektionsmittel. (Pharm. Centrh. 1899, **40**, 589.) *C. Mai.*

Hämostatisches Wasser von Pagliari enthält nach G. Griggi nur Kalialaun in saurer Lösung.

Antimellin oder Djoëatin von Boersch, ein aus Jambulsamen hergestelltes Mittel gegen Diabetes, ist nach Lenné unwirksam.

Lysitol, ein von J. L. Rössler in Prag in den Handel gebrachtes Desinfektionsmittel, ist ein dem Lysol ähnliches Produkt. (Pharm. Centrh. 1899, **40**, 656—657.)

Asthmapulver nach Martindale ist eine Pulvermischung aus Fol. Stramonii, Herb. Lobeliae, Thea nigra, je 24 Theile, Fruct. Anisi und Foeniculi je 3 Theile, die mit einer Lösung von 24 Theilen Kal. nitric. in 24 Theilen kochendem Wasser durchtränkt und dann getrocknet wird. An Stelle von Anis- und Fenchelpulver kann man der getrockneten Mischung auch 1 Theil Ol. Anisi vulg. zusetzen.

Elixir Koka. 60 g Kokablätter werden 12 Stunden mit 120 g 60 %-igem Weingeist macerirt, nach Zugabe von 500 g weissen Malagaweines 8 Tage bei Seite gestellt, dann abgepresst, 350 g Zuckersyrup zugesetzt und mit der wässerigen Erschöpfung der Pressrückstände auf 1 kg gebracht. (Pharm. Centrh. 1899, **40**, 626.) *C. Mai.*

Tutin besteht aus einer Lösung von Borsäure und Alaun neben organischer Substanz (Phenylborsäure?).

Helios-Petroleum-Glühlicht sind weisse Kugeln, die in den Behälter der Petroleumlampen gebracht, eine hellere Flamme bei gleichzeitiger Ersparniss von 50 % Petroleum bewirken sollen. Die Kugeln bestanden aus Naphtalin. Eine Erhöhung der Leuchtkraft des Petroleums liess sich nicht bemerken. Preis einer Kugel 10 Pf., Werth $^1/_2$ Pf. (Aus dem Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona 1898.)

Paglianosyrup, von einer Dresdener Apotheke vertrieben, enthält: Wasser 65,53, Alkohol 14,38, Süssholzsaft 16,79, Sennesblätter 2,63, Scammoniumharz 0,37, Jalapenharz 0,3.

Albokarnit, ein von einer Charlottenburger Fabrik in den Handel gebrachtes flüssiges Fleischkonservirungsmittel, ist eine Lösung von 12,83 g Kochsalz und 12,25 g Borsäure in 725 ccm Wasser. Preis einer Flasche 3,50 Mk., Werth 20 Pf.

Hamburger Masse, eine Anstrichmasse, besteht aus einer Lösung von 60 Theilen Asphaltbitumen in 40 Theilen Schwefelkohlenstoff.

Lessive Phénix, ein Wäschereinigungspräparat, besteht aus Wasser 34, Seife 6, Wasserglas 5 und Soda 55 %. (Aus dem Jahresbericht 1898 des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.) *C. Mai.*

Fleischsaft von Martin Plachte, Berlin, Mittel zur Verhütung des Grauwerdens der Wurst, ist eine 2,5 %-ige Lösung von Ponceauroth. Preis der Flasche 3 Mark, Werth 25 Pf.

Seebald's Haartinktur besteht aus 4 Resorcin, 0,6 gebranntem Zucker, 2,5 ätherischem Oel (Citronenöl), 1,5 Perubalsam, 92 Weingeist. Preis 2,50 Mk., Werth höchstens 1,40 Mk.

Heider's Gebirgskräuterthee ist zusammengesetzt aus 10 Sassafrasholz, 5 Süssholz, 45 Huflattig, 5 Lungenmoos, 5 Lavendelblüthen, 30 Sennesblätter.

Rothlauftinktur, mit Theerfarbstoff rothgefärbter Spiritus. Preis einer Flasche von 25 ccm 1 Mk., Werth 10 Pf. (Aus dem Bericht 1899 des chemisch-hygienischen Untersuchungsamtes der Stadt Stralsund.) *C. Mai.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Grossbritannien und Irland. Gesetz zur Ergänzung des Gesetzes, betr. den Verkauf von Nahrungsmitteln und Drogen. Vom 9. August 1899. — An Act to amend the law relating to the sale of food and drugs. London; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 976—980.

Das Gesetz ist zur Ergänzung der Nahrungsmittelgesetze von 1875 und 1879, sowie des Margarinegesetzes von 1887 bestimmt und tritt am 1. Januar 1900 in Wirksamkeit (§ 28). Es versteht unter „Margarinekäse" eine zur Nachahmung von Käse bereitete, nicht von Milch stammendes Fett enthaltende, unter „Käse" eine gemeinhin als Käse bekannte, kein anderes als aus Milch gewonnenes Fett enthaltende Substanz, unter „Nahrungsmittel" jeden vom Menschen als Nahrung oder Getränk benutzten Artikel ausschliesslich Drogen und Wasser, sowie jeden herkömmlich als Bestandtheil bei der Zusammensetzung oder Zubereitung menschlicher Nahrung zur Verwendung kommenden Artikel (§§ 25, 26). Unter Strafe gestellt ist die Einfuhr a) von Margarine oder Margarinekäse in Umschliessungen ohne eine entsprechende Aufschrift, b) von verfälschter oder verschlechterter Butter, ausschliesslich Margarine, sowie von verschlechterter Milch oder Sahne in Verpackungen oder Kannen ohne eine die Verfälschung oder Verschlechterung der Waare kennzeichnende Aufschrift, c) von kondensirter, abgeschiedener oder abgerahmter Milch ohne die grosse und leserliche Aufschrift „Machineskimmed Milk" oder „Skimmed Milk" auf dem Behälter, d) von einem verfälschten oder verschlechterten Nahrungsmittel, auf das dieser Paragraph nach einer von der Königin im Rathe erlassenen Bestimmung Anwendung findet, ohne Angabe der Verfälschung oder Verschlechterung auf den Verpackungen oder Behältnissen. Zu den erforderlichen Feststellungen sollen die Zollkommissare ertheilter Weisung gemäss Proben von den eingeführten Nahrungsmitteln entnehmen. Jede Probe ist in drei Theile zu zerlegen, von denen eine zurückbehalten, die zweite dem Importeur und die dritte dem ersten Chemiker der Regierungslaboratorien übersandt wird. Als verfälscht oder verschlechtert soll ein Nahrungsmittel angesehen werden, wenn es mit einer anderen Substanz vermischt oder ihm ein Bestandtheil entzogen ist, beides mit dem Erfolge, dass seine Qualität oder Natur nachtheilig beeinflusst worden ist. Nicht als Verfälschung gilt der Zusatz eines Konservirungsmittels oder Farbstoffs von solcher Art und in solcher Menge, dass der Artikel dadurch nicht gesundheitsschädlich geworden ist (§ 1). Bei vermeintlicher Berührung der Interessen des Konsumenten kann das Lokalverwaltungsamt und bei einer solchen der landwirthschaftlichen Interessen das Landwirthschaftsamt einen seiner Beamten zur Probeentnahme behufs Analyse anweisen. Das Amt soll das Analysenergebniss der Ortsbehörde mittheilen, welche alsdann in gleicher Weise ein gerichtliches Verfahren herbeizuführen hat, als wenn sie selbst die Analyse veranlasst hätte (§ 2). Jede mit der Ausführung der Gesetze über den Verkauf von Nahrungsmitteln und Drogen betraute Ortsbehörde ist verpflichtet, einen öffentlichen Analytiker zu bestellen und von Zeit zu Zeit die ihr zuertheilten Befugnisse auszuüben, sodass der Verkauf von Nahrungsmitteln und Drogen in unverfälschter Beschaffenheit gesichert wird. Ist das Lokalverwaltungs- oder Landwirthschaftsamt der Ansicht, dass eine Versäumniss einer Ortsbehörde nach dieser Richtung vorliegt, so kann es

einen seiner eignen Beamten zur Ausführung der einschlägigen Bestimmungen ermächtigen. Ein auf Grund der Nahrungsmittelgesetze zu bestellender öffentlicher Analytiker hat den Nachweis seiner Befähigung nach Maassgabe der vom Lokalverwaltungsamte erlassenen Vorschriften zu führen (§ 3). Das Landwirthschaftsamt kann Vorschriften darüber erlassen, inwieweit das Fehlen eines normalen Bestandtheils reiner Milch, Sahne, Butter oder reinen Käses oder der Zusatz fremder Stoffe oder das Vorhandensein von Wasser in Milch einschliesslich kondensirter Milch, Sahne, Butter oder Käse die Vermuthung der Verfälschung oder Gesundheitschädlichkeit der betreffenden Waare begründet (§ 4). Die Bestimmungen des Margarinegesetzes sollen sich auf Margarinekäse erstrecken. Anders als stückweise verkaufter oder gehandelter Margarinekäse soll in Umhüllungen eingeschlossen sein, welche vorschriftmässig gezeichnet sind, oder er soll selbst das Wort „Margarinekäse" eingebrannt aufweisen (§ 5). Soweit ein Einbrand oder Zeichen auf der Umschliessung von Margarine oder Margarinekäse erforderlich ist, müssen sich dieselben auf der Umschliessung selbst, nicht bloss auf einem Etikett oder einer Karte befinden. Auf einem Papierumschlag hat der Aufdruck mittels mindestens einen halben Zoll langer, deutlich lesbarer Holztypen zu erfolgen; ein anderweitiger Aufdruck ist unzulässig (§ 6). Fabrikanten und Grosshändler von Margarine und Margarinekäse haben über jede ausgeführte Sendung dieser Artikel nach Menge und Bestimmung Buch zu führen, welches von Beamten des Landwirthschaftsamts eingesehen werden darf. Letztere sind auch befugt, die Fabriken zu jeder schicklichen Zeit zu betreten, die Fabrikation in Augenschein zu nehmen und Proben behufs Analyse zu entnehmen. Grundstücke mit dem Geschäfte eines Margarine- oder Margarinekäse-Grosshändlers unterliegen der Registrirung nach § 9 des Margarinegesetzes vom Jahre 1887 (§ 7). Es ist verboten, Margarine herzustellen, zu verkaufen, feilzuhalten oder einzuführen, welche mehr als 10% Butterfett enthält (§ 8). Wer an einem öffentlichen Orte Milch oder Sahne verkauft oder verkaufen lässt, soll auf dem Wagen oder Behältniss Namen und Wohnung angeben (§ 9). Jedes Behältniss mit kondensirter, abgeschiedener oder abgerahmter Milch muss auf deutlich sichtbarem Etikett in grossen Buchstaben die Worte „Machine-skimmed Milk" oder „Skimmed Milk" tragen (§ 11).

Fleisch und Fleischwaaren.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Reichsgerichts-Urtheil vom 17. März 1899. - Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1899, 4, 408*—409*.

Es handelte sich um den Zusatz von schweflige Säure (Natriumbisulfit) enthaltendem sogenanntem Krystallsalz zu gehacktem Rindfleisch, um das Grau- und Sauerwerden des Fleisches zu verhüten. Das Reichsgericht hob das freisprechende Urtheil des Vorderrichters auf, weil der Verdacht einer Verkennung des Begriffs „Verfälschen" bei Anwendung des § 10 N.-M.-G. bestehe. Obwohl die Wirkung des Krystallsalzes als eine konservirende bezeichnet werde, sei nicht ausgeschlossen, dass dennoch eine Verschlechterung der inneren Beschaffenheit des Fleisches, die nur äusserlich nicht sichtbar werde, eintrete; denn das Hemmen der Wirksamkeit der Fäulnisserreger bedeute nur ein Erschweren oder Verlangsamen, nicht nothwendig ein Ausschliessen dieser Wirksamkeit. Der Vorderrichter habe ferner nicht genügend beachtet, dass das Publikum grau gewordenes, gehacktes Rindfleisch nicht mehr oder nur ungern zu kaufen pflege. Daraus folge, dass die Frische des gehackten Fleisches für das Publikum eine Eigenschaft sei, die es verlange und erwarte, und die für den Handelswerth der Waare von Einfluss sei, insofern deren Fehlen das Fleisch zu einem minderwerthigen mache. Der Thatbestand der Verfälschung sei objektiv schon dadurch gegeben, dass dem gehackten Fleische für die Zeit des Verkaufs der Schein einer besseren Beschaffenheit verliehen sei, als es seinem Wesen nach habe. In Wirklichkeit sei es nicht frisch gehacktes Fleisch, sondern es habe schon mehrere Stunden gestanden; in Folge des Versetzens mit dem Krystallsalze zeige es aber zur Zeit des mindestens einige Stunden nach der Zubereitung erfolgenden Verkaufes noch das Aussehen, diejenige Frische, als ob es unmittelbar vorher gehackt worden wäre. Es komme aber auch in Betracht, ob das Publikum beim Kauf zu erwarten und zu

verlangen berechtigt sei, frisches gehacktes Fleisch ohne irgend welchen Zusatz zu erhalten, oder ob es nach dem reellen und allgemein bekannten Geschäftsgebrauch die Beimischung eines anderen Stoffes habe voraussetzen müssen. Endlich wäre noch zu erwägen gewesen, ob, wie nach dem Gutachten des Sachverständigen jetzt allgemein angenommen werde, das fragliche Salz als Zusatz zum gehackten Fleische beim Genusse desselben Gesundheitsstörungen hervorzurufen geeignet sei. In dem Zusatze eines solchen Stoffes könne unter Umständen objektiv schon wegen dessen gesundheitsgefährlicher Beschaffenheit eine qualitative Verschlechterung des Fleisches und daher eine Verfälschung desselben gefunden werden. Es scheine aber auch eine Verkennung des subjektiven Schuldmoments auf Seiten des Angeklagten vorzuliegen. Der Umstand, dass dieser gewusst habe, dass das gehackte Fleisch in kurzer Zeit grau und sauer werde, dass das Publikum solches Fleisch nicht oder nicht mehr gern kaufe, dass er das Salz beisetzen zu müssen geglaubt habe, um mit den übrigen Fleischern konkurriren zu können, begründe an sich schon den dringenden Verdacht, dass er das kaufende Publikum über die Frische des Fleisches habe täuschen wollen. Sei ihm ferner bekannt gewesen, dass das Publikum frisches Fleich ohne jeden Zusatz habe verlangen und erwarten dürfen, so habe der Zusatz des Salzes eine Verfälschung enthalten, auch wenn er gemacht sei, um das Fleisch für den Tag des Verkaufs in gutem Zustande zu erhalten, es zu konserviren, und ganz besonders, wenn es nur in äusserlich gutem Zustande erhalten sei. Die Annahme, dass er in gutem Glauben gehandelt, eine Verfälschung nicht beabsichtigt habe, könne ihn nicht schützen.

In der erneuten Verhandlung wurde der Angeklagte vom Landgericht Plauen am 13. Mai 1899 aus § 10 N.-M.-G. verurtheilt. Die Verschlechterung des Fleisches habe in der Beimischung eines fremden Stoffes und darin bestanden, dass dem Fleische dadurch eine von seinen natürlichen Eigenschaften abweichende Beschaffenheit gegeben sei, zufolge deren es dem Käufer unmöglich gemacht sei, sich durch Augenschein von dem Alter des Fleisches ein zutreffendes Urtheil zu bilden. Dass er die Absicht gehabt habe, das kaufende Publikum über die wahre Beschaffenheit des Fleisches zu täuschen, unterliege keinem Zweifel.

Sachsen. Erlass des Ministeriums des Innern betr. Fleischkonservirungsmittel vom 17. Juni 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 801—802.

Es wird auf die Gefahren aufmerksam gemacht, welche mit der konservirenden Behandlung des Fleisches verbunden sind. Die unter den verschiedensten Namen angepriesenen Fleischkonservirungsmittel sind keineswegs immer ungefährlich; sie enthalten meist Bestandtheile, welche geeignet sind, die menschliche Gesundheit zu schädigen. Insbesondere gilt dies von der Borsäure und den borsauren Salzen. Der fortgesetzte Genuss von mit ihnen behandelten Fleischwaaren kann, namentlich bei Kindern, Kranken und Personen mit geschwächten Verdauungsorganen, leicht zu ernsten Gesundheitsstörungen führen. Diejenigen aber, welche dem Fleische derartige Substanzen zusetzen oder mit solchen behandeltes Fleisch in den Verkehr bringen, setzen sich der Gefahr einer empfindlichen Bestrafung aus dem Nahrungsmittelgesetze aus. Die Amtshauptmannschaften, Stadträthe und Bezirksärzte sollen angewiesen werden, dem Fleischhandel nach der gedachten Richtung ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden und vor Ankauf und Genuss von mit anderen Mitteln als Kochsalz und Salpeter behandelten Fleischwaaren zu warnen.

Preussen. Reg.-Bez. Breslau. Polizei-Verordnung betr. Blut vom 19. März 1899. — Amtsbl. 1899, 120; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 657.

Blut von solchen Thieren, denen beim Schlachten der Schlund durchschnitten wurde, darf zur Herstellung menschlicher Nahrungsmittel nicht verwandt werden.

Milch.

Preussen. Ministerial-Runderlass vom 27. Mai 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 905—907.

An Stelle der nicht mehr durchweg zeitgemässen Grundsätze für die Regelung des Verkehrs mit Kuhmilch aus dem Jahre 1884 sollen neu ausgearbeitete treten, welche auch auf

den Verkehr mit Schaf-, Ziegen- oder Eselsmilch, soweit nicht Besonderheiten dieser Thiergattungen dagegen sprechen, Anwendung finden können. Nach diesen Grundsätzen soll der Verkehr mit Milch, wo ein Bedürfniss dazu vorliegt, unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse geregelt werden. Eine einheitliche Regelung für das gesammte Staatsgebiet erschien noch nicht zulässig.

Die Grundsätze erstrecken sich auf die gesundheitspolizeiliche Ueberwachung mit besonderer Hervorhebung der Kindermilch, auf die Behandlung der Milch nach dem Abmelken bis zur Abgabe an die Konsumenten und auf die Stallprobe.

Der Handel mit Milch, frischer, abgekochter, sterilisirter, saurer und Buttermilch, ist der Ortspolizeibehörde anzumelden. Frische Kuhmilch darf als Voll-, Halb- und Magermilch in den Verkehr gelangen, doch ist Halbmilch wegen der Schwankungen ihrer Eigenschaften allmählich thunlichst vom Verkehr auszuschliessen. Als Vollmilch gilt eine in keiner Weise veränderte Milch mit mindestens 1,028 specifischem Gewicht und 2,7% Fett, als Halbmilch eine durch Mischen von voller mit entrahmter oder durch theilweises Entrahmen hergestellte Milch von desgleichen 1,030 und 1,5%, als Magermilch eine durch Abnehmen des durch längeres Stehen ausgeschiedenen Rahms oder mittelst Centrifugen entrahmte Vollmilch von desgleichen 1,032 und 0,15%. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf 15° C. Die Untersuchung einer Probe erfolgt zunächst im Aufnahmegefässe der Milchwaage grobsinnlich auf Farbe, Geruch und Geschmack. Ergeben sich dabei Abweichungen von der Norm, so ist die Milch aus dem Verkehr zu ziehen und chemisch und bakteriologisch zu untersuchen. Auf die grobsinnliche Prüfung erfolgt die Feststellung des specifischen Gewichts, in zweifelhaften Fällen auch letzterer Art die chemische Untersuchung. Der Fettgehalt der Sahne soll den örtlichen Verhältnissen entsprechen; es kann ein Mindestfettgehalt nicht über 10% vorgeschrieben werden. Abgekochte und sterilisirte Milch sind nur unter dieser Bezeichnung in den Verkehr zu bringen. Als abgekocht gilt bis auf 100° erhitzte oder mindestens 15 Minuten 90° ausgesetzte, als sterilisirt sofort nach dem Melken von Schmutztheilen befreite und spätestens 12 Stunden nach dem Melken in als wirksam anerkannten Apparaten ordnungsmässig behandelte und während des Erhitzens mit luftdichtem Verschluss versehene Milch, welcher bis zu ihrer Abgabe an den Konsumenten unversehrt bleiben muss. Vom Verkehr auszuschliessen ist a) wenige Tage vor und bis zum sechsten Tage nach dem Abkalben abgemolkene Milch, b) Milch von Kühen, welche an Milzbrand, Lungenseuche, Rauschbrand, Tollwuth, Pocken, Krankheiten mit Gelbsucht, Ruhr, Euterentzündungen, Blutvergiftung, namentlich Pyämie, Septikämie, fauliger Gebärmutterentzündung oder anderen fieberhaften Erkrankungen leiden, bei denen die Nachgeburt nicht abgegangen ist oder bei denen krankhafter Ausfluss aus den Geschlechtstheilen besteht, c) Milch von Kühen, die mit giftigen Arzneimitteln, welche in die Milch übergehen, behandelt werden, d) Milch von Kühen, welche an Eutertuberkulose oder an mit starker Abmagerung oder Durchfällen verbundener Tuberkulose leiden, e) Milch mit fremdartigen Stoffen, wie Eis, inssondere mit chemischen Konservirungsmitteln, f) blaue, rothe oder gelbe, mit Schimmelpilzen besetzte, bittere, faulige, schleimige oder sonstwie verdorbene, Blutreste oder Blutgerinnsel enthaltende Milch. Milch maul- und klauenseuchekranker oder tuberkulöser Kühe, soweit sie nicht unter d fällt, darf nur abgekocht oder sterilisirt in Verkehr gebracht werden. Saure und Buttermilch darf nicht aus Milch der unter a) bis f) bezeichneten Herkunft bereitet und nur unter richtiger Bezeichnung in den Verkehr gebracht werden.

Gewinnungs- und Verkaufsstätten für Kindermilch sind gesundheitspolizeilich besonders sorgfältig zu überwachen nach Betrieb, Reinhaltung der Räume und Gefässe, dem Gesundheitszustande, der Fütterung und Haltung der Kühe in Städten durch Thierärzte. In den Ställen, welche geräumig, hell, luftig sein, mit undurchlässigen Fussböden und Krippen, Wasserspülung und guten Abflussvorrichtungen versehen sein sollen, dürfen nur als solche in unauslöschlicher Weise zu bezeichnende Kindermilchkühe aufgestellt werden. Zu verbieten ist die Fütterung mit Molkerei-Rückständen. Die Kühe sind vor ihrer Einstellung, sowie alle drei Monate thierärztlich zu untersuchen. An den vorstehenden Krankheiten, sowie an Verdauungsstörungen, Lecksucht, Durchfall erkrankte oder der Tuberkulose verdächtige Kühe sind bis zur

Entscheidung des beamteten Thierarztes aus dem Stalle zu entfernen, ihre Milch darf nicht als Vorzugsmilch verwerthet werden. Die Benutzung von Bett- oder sonst gebrauchtem Stroh und Abfallstoffen als Streumaterial ist zu untersagen. Beim Betriebe hat die grösste Sauberkeit zu herrschen; mit Ausschlägen behaftete oder an ansteckenden Krankheiten leidende Personen dürfen nicht melken. Für solche Geschäfte von auswärts bezogene Milch darf in den Fördergefässen nicht wärmer als 10° sein und bei der Abgabe an die Konsumenten keinen höheren Säuregehalt als 2—4° nach Soxhlet haben.

Gefässe aus Kupfer, Messing, Zink, gebranntem Thon mit schlechter oder schadhafter Glasur, Eisen mit bleihaltigem, rissigem oder brüchigem Email oder verrosteste Gefässe eignen sich nicht zur Aufnahme von Milch. Kindermilch soll in ungefärbten Glasgefässen in den Verkehr kommen. Gefässe von mindestens 2 Litern Inhalt müssen mit der Hand gereinigt werden können. Gefässe zum Ausmessen sollen ebenfalls aus einwandsfreiem Material bestehen und mit einer Handhabe versehen sein. Lappen, Papier u. s. w. sind als Verschluss- und Dichtungsmittel nicht zu benutzen, Stroh zu vermeiden, jedenfalls nur rein und einmal zu verwenden, Gummiringe als Dichtungsmaterial müssen bleifrei sein. Holzgefässe sind allmählich ausser Gebrauch zu setzen. Kaltes Wasser und Sodalösung sind bei der Reinigung der Gefässe nicht zu verwenden. Zapfhähne an Milchgefässen und Milchwagen sollen aus einwandsfreiem Material bestehen oder gut verzinnt sein. Transport- und Standgefässe sind mit deutlichen, unabnehmbaren, dem Inhalt entsprechenden Bezeichnungen zu versehen. Die Verwendung von Milchgefässen zu anderen Zwecken ist zu untersagen. Beim Melken und bei der Milchbeförderung ist die grösste Sauberkeit geboten. Die zur Aufbewahrung von Verkaufsmilch dienenden Räume sollen sauber gehalten, täglich gelüftet und kühl gehalten, als Schlaf- oder Krankenzimmer nicht benutzt werden und auch mit solchen nicht in offener Verbindung stehen. Inwieweit Erkrankungen, namentlich an ansteckenden Krankheiten in der Haushaltung des Milchgewinners oder Verkäufers gesundheitspolizeiliche Maassregeln erfordern, unterliegt je nach dem Einzelfalle der Entscheidung des beamteten Arztes.

Die Stallprobe, welche eintritt, wenn behauptet wird, dass die beanstandete Milch dieselbe Beschaffenheit habe, wie sie vom Gewinnungsort entnommen sei, ist binnen drei Tagen zur gleichen Zeit, zu welcher die beanstandete Milch gewonnen wurde, in Gegenwart des beanstandenden Beamten vorzunehmen. Es kann sich dabei immer nur um Vollmilch handeln. Der Entlastungsbeweis der Stallprobe kann als misslungen gelten, wenn 1. zu einer die Milch verschlechternden Fütterungsmethode übergegangen ist, 2. zwischen der Beschaffenheit der beanstandeten und der aus dem Stalle genommenen Probe Unterschiede in der Art sich ergeben, dass das specifische Gewicht um 2 Grade abweicht, und 3. der Fettgehalt der Stallprobe um mehr als 0,3%, ihre Trockensubstanz um mehr als 1% höher befunden wird.

A. Würzburg.

Litteratur.

Weiss, Ueber das Wesen der Weinreinhefe. Stuttgart 1899. E. Ulmer. Preis 1,00 M.

Gildemeister, E. und **Hoffmann, F.,** Die ätherischen Oele. Bearbeitet im Auftrage der Firma Schimmel & Co. in Leipzig. Gr. 8°. Preis 23,00 M. Berlin 1899. Julius Springer.

Otto, R., Grundzüge der Agrikulturchemie. 8°. Berlin 1899. P. Parey. Preis 4,00 M.

Elsner, Dr. Fritz: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen etc. 7. Auflage. Mit 182 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. Hamburg und Leipzig 1900. Leopold Voss. Preis 14,00 M.

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Chemisch-hygienisches Untersuchungsamt der Stadt Stralsund (zugleich amtliche Nahrungsmittel-Untersuchungsstation für den Kreis Grimmen). Bericht für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1899. Von **Dr. Albert Schlicht,** Nahrungsmittelchemiker und Vorsteher des Untersuchungsamtes.

Dem Laboratorium wurden in der Berichtszeit 4566 Aufträge zugewiesen, von denen 342 = 7,4 % zu Beanstandungen Anlass gaben. Die Untersuchungen vertheilen sich auf 1453 Nahrungs- und Genussmittel, 33 Gebrauchsgegenstände, 2179 Wasser, 51 toxikologische und 247 pathologische Objekte, 234 landwirthschaftliche Stoffe, 56 Chemikalien u. s. w. Von den Aufträgen gingen 1161 von Privaten, die übrigen von Behörden aus.

Es wurden u. A. untersucht: 677 Milch (46 beanstandet), 10 Rahm, 81 Butter (15), 73 Margarine (18), 14 Käse, 305 Schmalz (57), 11 Kunstspeisefett (2), 11 Fleisch (4), 24 Wurst (6), 33 Konserven (24), 11 Mehl (4), 6 Honig (1), 32 Gewürze (7), 22 Bier (7), 72 Wein (31).

Butter: Die Beanstandungen betrafen in 7 Fällen Unterschiebung von Margarine, einmal Wassergehalt von 27,3 %.

Margarine: Beanstandet zweimal wegen Verdorbenseins, in den übrigen Fällen wegen vorschriftswidriger Verpackung.

Fleisch und Wurst: 4 Hackfleischproben enthielten schweflige Säure. 1 Leberwurst enthielt 2,78 % Stärke; 6 Mettwürste waren gefärbt.

Konserven: Von 33 Fisch- und Gemüsekonserven wurden 24 beanstandet, weil das Innenloth der Büchsen mehr als 10 % Blei enthielt. Bei Spinat wurden in dem Inhalt einer Büchse von 400 g 0,0338 g Zinn gefunden.

Honig: Eine Probe enthielt Rohrzucker.

Gewürze: 7 Zimmtproben wurden wegen hohen Sandgehaltes beanstandet; der Gehalt an Asche betrug 7—10,7 % und der Gehalt an Sand 3,85—7,22 %.

Gebrauchsgegenstände: Von 22 Zinnspielwaaren und Signalpfeifen wurden 17 wegen zu hohen Bleigehaltes beanstandet. Puppengeschirre enthielten 36,5—39,3 %, Zinnsoldaten 92,4—95,4 %, Signalpfeifen 76,7—85,3 % Blei.

Auf die Einzelheiten des Berichtes, wie z. B. die Ergebnisse der zahlreichen Wasseruntersuchungen, sowie auf die Ausführungen des Verf. über allgemeine und insbesondere berufliche Fragen sei hier verwiesen. *C. Mai.*

Jahresbericht 1898 des öffentlichen chemisch-technischen Untersuchungslaboratoriums von **G. Buchner** in München.

Es wurden 2285 Untersuchungen aus dem Gebiete der angewandten Chemie ausgeführt. Davon waren 358 Untersuchungen von Roh- und Hilfsstoffen, sowie Gebrauchsgegenständen für Handel, Industrie, Gewerbe, Technik und Private; 79 Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen; 4 toxikologische Untersuchungen; 1844 physiologisch- und pathologisch-chemische und mikroskopische Untersuchungen, darunter 1675 solche von Harn. Von Lebensmitteln etc. wurden u. A. untersucht: 1 Aepfel, 2 Beerenwein, 2 Butter, 2 Kognak, 1 Konserven, 2 Mehl, 5 Milch, 17 Trinkwasser, 14 Wein. *C. Mai.*

Jahresbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein **zu Kiel** über das Meiereijahr 1897—98 von **Dr. H. Weigmann.**

Die Anstalt, die im Berichtsjahre durch Erbauung eines neuen Laboratoriums und durch die Uebernahme der bisher durch ein im Privatbesitz befindliches Laboratorium ausgeübten Nahrungsmittelkontrole der Provinz Schleswig-Holstein wesentlich erweitert wurde, erledigte 1190 Honoraranalysen von Milch, Butter, Käse und Molkereihilfsstoffen. Die Zahl der Milch-

fettbestimmungen belief sich auf 28940, bakteriologische Untersuchungen im Auftrag wurden 20 ausgeführt; die Zahl der für milchwirthschaftliche Betriebe hergestellten Reinkulturen von Milchsäurebakterien zum Zwecke der künstlichen Säuerung des Rahmes betrug 2016. Der Bericht enthält ferner Angaben über die wissenschaftliche und Lehrthätigkeit der Anstalt, eine Uebersicht über die Ergebnisse des milchwirthschaftlichen Betriebes, sowie Abbildungen von Aussenansichten und Grundrissen der Neubauten. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Institutes zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1898 bis 1. April 1899. Von **Dr. J. Klein.**

Das Institut erledigte im Berichtsjahre insgesammt 4715 Untersuchungen: davon entfallen 4351 auf Vollmilch, 5 Rahm, 262 Magermilch, 1 Trommelmilch, 77 Buttermilch, 7 Lab, 7 Milchzucker, 2 Butter. Von den 4351 Vollmilchproben erwiesen sich 24 als durch Wasserzusatz oder Rahmentziehung verfälscht. Ein erheblicher Theil der centrifugirten Magermilchproben war nicht genügend entfettet.

Der Bericht enthält weiter Angaben über die Lehrthätigkeit, die wissenschaftlichen Arbeiten und die Betriebsergebnisse des Institutes. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Instituts in Hameln im Jahre 1898. Von **Prof. Dr. P. Vieth.**

Die Gesammtzahl der ausgeführten Untersuchungen beträgt über 23000; gegen Bezahlung wurden untersucht 5321 Proben Milch, 121 Magermilch, 12 Buttermilch, 18 Butter, 8 Wasser, 9 andere Gegenstände. Die Anzahl der Fettbestimmungen der Molkereimilch betrug 14073. In der Molkerei wurden im Berichtsjahr auf Butter verarbeitet 4 037 258 kg Milch und daraus gewonnen 145 420 kg Butter; zu 1 kg Butter wurden gebraucht 27,76 kg Milch oder 100 kg Milch gaben 3,6 kg Butter. Da der durchschnittliche Fettgehalt der Milch 3,347 %, der der Magermilch 0,22 % betrug, so berechnet sich die zu erwartende Butterausbeute aus je 100 kg Milch zu 3,66 kg.

Der Bericht enthält ferner Angaben über die wissenschaftliche und Lehrthätigkeit der Anstalt und tabellarische Uebersichten der Betriebsergebnisse. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Colmar (Els.) in den Etatsjahren 1896/97 und 1897/98. Von **Prof. Dr. Barth.**

Es wurden im Etatsjahr 1896/97 1615 und im Etatsjahr 1897/98 2243 analytische Untersuchungen ausgeführt. Diese vertheilen sich auf Untersuchungen im landwirthschaftlichen Interesse 1361 + 1578, Untersuchungen von Handelsweinen 135 + 430, Untersuchungen sonstiger Nahrungs- und Genussmittel 64 + 109, Untersuchung von Gebrauchsgegenständen 43 + 80, technische Analysen 12 + 46.

Von Nahrungs- und Genussmitteln wurden in beiden Jahren untersucht: 38 Milch (12 beanstandet), 3 Butter, 95 Wasser (34), 19 Mehl (2), 3 Backwaaren, 1 Bier, 9 Branntwein (1), 1 Essig.

Milch: Eine Probe war halb entrahmt und darauf mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, sodass das Gemisch 20 % halbabgerahmter Milch und 80 % Wasser enthielt.

Mehl: Die beanstandeten Proben enthielten starke Zusätze von Bohnenmehl.

C. Mai.

Schluss der Redaktion am 16. Januar 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. Februar. Heft 2.

Die relative Verdaulichkeit einiger Nahrungsfette im Darmkanal des Menschen.

IV. Ueber Kunstspeisefett und dessen Verdaulichkeit im Vergleich zum Schweineschmalz.

Von

Dr. H. Lührig,

I. Assistenten am chemischen Untersuchungsamte der Stadt Altona.

Durch das Reichsgesetz, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, vom 15. Juni 1897 wird bekanntlich auch der Verkehr mit den dem Schweineschmalz ähnlichen Fetterzeugnissen — dem Kunstspeisefett — in ähnlicher Weise geregelt, wie beim Handel mit Margarine. Diese gesetzliche Regelung ist in erster Linie erfolgt, um den unredlichen Geschäftsgepflogenheiten auf dem Gebiete des Handels mit Schweineschmalz wirksam entgegenzutreten. Gerade der Umstand, dass die unter den verschiedensten Bezeichnungen, wie Speisefett, Bratenschmalz, raffinirtes Schmalz, amerikanisches Schweineschmalz etc. in den Verkehr gebrachten, dem Schweineschmalz äusserlich täuschend ähnlichen Fettzubereitungen, die in vielen Fällen weder ihre wahre Zusammensetzung und Natur erkennen liessen, noch dem Käufer als künstliche Gemische verschiedener Fettarten ausgegeben und von letzterem meistens unbewusst in gutem Glauben als reines Schweineschmalz angesehen wurden, machte das Bedürfniss nach gesetzlicher Regelung dringend nothwendig. Diese Kunsterzeugnisse vom Lebensmittelmarkt gänzlich auszuschliessen, lag weder in gesundheitlicher noch wirthschaftlicher Beziehung ein genügender Grund vor; im Gegentheil lässt die stetige Steigerung des Verbrauchs dieser wohlfeilen Erzeugnisse seitens der minderbemittelten Bevölkerungsklassen zur Deckung des für die Ernährung nothwendigen Fettbedarfs den Verkehr mit denselben als hinlänglich begründet und unter Berücksichtigung der geringen Kaufkraft dieser Bevölkerungsklassen als nothwendig erscheinen. Das neue Gesetz zielt deshalb auch nicht darauf ab, den Verkehr mit diesen Erzeugnissen einzuschränken oder zu hemmen, sondern erstrebt vor allem, denselben in geordnete Bahnen zu lenken und die Auswüchse zu beseitigen, die sich im Laufe der Zeit vielfach eingebürgert haben.

Die Wirkungen des Gesetzes, soweit das Kunstspeisefett in Frage kommt, lassen sich zur Zeit noch nicht übersehen. Aus der Ministerial-Verordnung vom 7. November 1898[1]), welche die Polizeibehörden mit Anweisungen zur allgemeinen und strengen Durchführung der im Gesetze vorgesehenen Kontrollmaassnahmen versieht, scheint hervorzugehen, dass die neuen Bestimmungen betreffend den Verkehr mit Kunstspeisefett noch nicht in wünschenswerther Weise Beachtung gefunden haben.

Was zunächst den Begriff „Kunstspeisefett“ anbetrifft, so enthält weder das Gesetz selbst noch die technischen Erläuterungen zu demselben eine eigentliche Begriffserklärung; vielmehr ist dieselbe vom Gesetzgeber selbständig und unabhängig von der Technik und Wissenschaft gegeben worden. Unter Kunstspeisefett versteht das Gesetz ganz allgemein diejenigen dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich aus Schweinefett besteht. Ausgenommen sind unverfälschte Fette bestimmter Thier- und Pflanzenarten, welche unter den ihren Ursprung entsprechenden Bezeichnungen in den Verkehr gebracht werden. Letztere fallen somit nicht unter die beschränkenden Bestimmungen des Gesetzes und scheiden bei vorliegender Besprechung aus. Die Entscheidungen, wann eine Fälschung vorliegt, sind von Fall zu Fall und unter Berücksichtigung des Thatbestandes und der begleitenden Nebenumstände in erster Linie nach Maassgabe der Anforderungen des Nahrungsmittelgesetzes zu treffen.

Die Beurtheilung, ob ein Erzeugniss als Kunstspeisefett im Sinne des Gesetzes anzusehen ist oder nicht, hat sich naturgemäss auf die im Gesetze selbst angegebenen Kriterien zu gründen. Als solche kommen lediglich zwei in Betracht. Sie umfassen die Feststellung, dass 1. der Fettgehalt nicht ausschliesslich dem Schweinefett entstammt, 2. eine dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitung vorliegt.

Zum ersten Punkte ist zu bemerken, dass es sich für die Praxis allein darum handelt, den Nachweis zu erbringen, dass ein als Schweineschmalz verkauftes Produkt auch thatsächlich reines Schweineschmalz ist. Die Zusammensetzung einer als Kunstspeisefett deklarirten Waare zu ermitteln, dürfte, ganz abgesehen von der Schwierigkeit und in vielen Fällen Unmöglichkeit einer

[1]) Aus der Ministerial-Verordnung vom 7. Nov. 1898. Vergl. diese Zeitschr. 1899, 2, 325. Nach den im öffentlichen Verkehr gemachten Beobachtungen erscheint die Annahme nicht unbegründet, dass die neuen Bestimmungen beim Handel mit Kunstspeisefett noch vielfach unbeachtet bleiben. Eine strenge Handhabung des Gesetzes ist aber um so mehr erforderlich, als anerkanntermaassen der Verbrauch von Kunstspeisefetten einen sehr grossen Umfang einnimmt . . . Namentlich die Beschaffenheit der ausländischen Schweineschmalz-Zubereitungen . . . weist auf die dringende Nothwendigkeit einer thunlichst strengen und allgemeinen Durchführung der in dem Gesetze vorgesehenen Kontrollmaassnahmen hin. Erst wenn durch einen allseitigen, wirksamen Gesetzesvollzug den Gewerbetreibenden zum Bewusstsein gebracht wird, dass ihre Betriebe und Geschäftsgepflogenheiten einer strengen Ueberwachung seitens der Polizeibehörden unterstehen, lässt sich die Erreichung des mit den neuen Vorschriften verfolgten Zieles erwarten.

solchen Feststellung, für die Zwecke der Marktkontrolle sich im Allgemeinen als überflüssig erweisen, da nach § 2, Abs. 1 ein Mischungsverbot mit Schweineschmalz und sonstigen Fetten ausser mit Butterfett nicht besteht und letzteres kaum als Zusatz Verwendung finden wird. Nun ist nicht zu verkennen, dass nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Verfahren der Schweineschmalzuntersuchung noch mangelhafte sind. Grobe Fälschungen, insbesondere solche, welche unter Verwendung nur einer Fettart vorgenommen sind, lassen sich in den meisten Fällen, wenn die Zusätze nicht allzu geringe sind, nachweisen. Schwieriger gestaltet sich dieser Nachweis bei Verwendung mehrerer Fette, unter denen der gewiegte Fälscher seine Auswahl derart zu treffen pflegt, dass die durch Zahlen ausdrückbaren Eigenschaften entweder direkt sich denen des Schweineschmalzes als ähnlich erweisen, oder dass erst nach entsprechend erfolgter Mischung ähnliche Zahlen sich ergeben.

Der sichere Nachweis eines Zusatzes selbst kleinerer Mengen pflanzlicher Fette mit Ausnahme des Olivenöles gelingt leicht mit Hülfe der Phytosterinprobe nach dem Verfahren von A. Bömer[1]). Wesentlich ungünstiger für den Chemiker liegen die Fälle, wenn ein Zusatz verschiedener thierischer Fette stattgefunden hat. Bei den niedrigen Preisen, mit denen die geringeren Sorten meist ausländischen Schweineschmalzes gehandelt werden, kann es sich bei etwaigen Zusätzen nicht um werthvolle und gleichwerthige Fette handeln, sondern um billige, bezw. minderwerthige Stoffe wie Presstalg, Stearin, Schmalzöl. Bei richtigem Mischungsverhältniss können selbst erhebliche Mengen letztgenannter Stoffe zugesetzt werden, ohne dass die für reines Schweineschmalz angenommenen Grenzwerthe über- bezw. unterschritten würden. Ausgehend von dem Gesichtspunkte, dass die Herstellung von Schweineschmalz fast ausnahmslos in Grossbetrieben erfolgt und die auf dem deutschen Markte gehandelten Waaren grösstentheils ausländischen Ursprungs sind, und dass eine Fälschung, selbst wenn nur kleine Mengen geringwerthiger Stoffe zugesetzt werden, für den Grossbetrieb auch dann noch gewinnbringend ist, wenn sich ein solches Verfahren für den Kleinbetrieb als nicht mehr lohnend erweist, erscheint es bedauerlich, dass die heutigen Untersuchungsverfahren in vielen Fällen eine Fälschung in der oben angeführten Weise mit Sicherheit nicht erkennen lassen. Aus diesem Grunde wird man häufig genöthigt sein, die Frage, ob reines Schweinefett vorliegt oder Kunstspeisefett, offen zu lassen und über ein blosses „verdächtig mit Fremdfetten gefälscht zu sein“ wird man nicht hinauskommen, ein Umstand, der die Handhabung des Gesetzes erheblich beeinträchtigt.

Der zweite Punkt betrifft, wie bereits erwähnt, die Feststellung einer Schweineschmalz ähnlichen Zubereitung. Damit wird ein Gegenstand berührt, der bereits wiederholt zu Meinungsverschiedenheiten und irrigen Auffassungen unter den Nahrungsmittel-Chemikern Veranlassung gegeben hat.

Halten wir uns zunächst den Zweck und Begriff und ausserdem den Wortlaut des Gesetzes vor Augen. Das Gesetz, betreffend den Verkehr mit Butter,

[1]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 21—49, 81—96 und 532—552.

Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 regelt nur den Handel mit diesen Stoffen, soweit sie als menschliche Nahrung bestimmt sind; ausserdem haben dieselben gewissen in den einzelnen diesbezüglichen Paragraphen näher angeführten Bedingungen bezüglich ihrer Herstellung, Beschaffenheit etc. zu entsprechen. Damit ist der Rahmen und die Zuständigkeit des Gesetzes in genauer Weise festgelegt. Man kann füglich bei der Prüfung auf eine etwaige Aehnlichkeit im Sinne des Gesetzes nur solche Stoffe mit einander vergleichen, welche im Verkehr auch den Bestimmungen des Gesetzes unterworfen sind, also, sehen wir in diesem Falle von Käse und dessen Ersatzmitteln ab, lediglich die Nahrungsfette. Das Gesetz spricht nun ganz allgemein von „dem Schweineschmalz ähnlichen Zubereitungen", setzt aber keinen bestimmten Grad der Aehnlichkeit fest. Es definirt weder, noch specialisirt es. Den Begriff „ähnlich" in des Wortes allgemeinster Bedeutung anzuwenden, würde den Regeln der Logik vielleicht am ehesten entsprechen.

Eine Aehnlichkeit zweier Fette kann sich in doppelter Weise offenbaren. Dieselbe kann eine in der Zusammensetzung begründete — also in chemischer Hinsicht — sein, sie kann aber auch eine auf äusserlicher Beschaffenheit und Merkmalen beruhende, eine sinnlich wahrnehmbare sein.

Es kann nun kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem Gesetzgeber bei der Fassung des Wortlautes eine Aehnlichkeit in Bezug auf die chemische Zusammensetzung allein nicht vorgeschwebt hat; er ist im Gegentheil durch die allgemeine Fassung jeder Specialisirung aus dem Wege gegangen. Wollte man nichtsdestoweniger obigen Sinn als den hauptsächlichsten zur Feststellung der Aehnlichkeit heranziehen, so müsste man logischer Weise sämmtliche thierischen und pflanzlichen Fette und Oele als ähnlich bezeichnen, denn die Grundstoffe, aus denen sie bestehen — die Glyceride der Fettsäuren — sind bei den meisten Fetten mehr oder weniger dieselben, sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Verschiedenheit der Mengenverhältnisse. Das Vernunftwidrige einer derartigen Folgerung liegt zu sehr auf der Hand, als dass es einer näheren Begründung bedürfe.

Wenn also aus der Zusammensetzung in chemischer Hinsicht sich in den wenigsten Fällen eine besondere Aehnlichkeit nicht wird herleiten lassen, so sind es in erster Linie die sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften, auf welche sich die Ableitung einer Aehnlichkeit im Sinne des Gesetzes gründen muss. Als solche kommen vornehmlich in Betracht: Konsistenz, Farbe, Geruch und Geschmack. Die Absicht des Gesetzes ist, der Allgemeinheit zu dienen, und wenn es diesen Zweck erfüllen soll, muss auch der Laie — in diesem Falle der Konsument — in den Stand gesetzt sein, zu unterscheiden, ob eine Fettzubereitung ähnlich einer anderen ist und durch welche Merkmale sie sich von letzterer unterscheidet. Nun sind es einzig und allein die sinnfälligen Eigenschaften, deren er sich hierzu bedienen kann. In zweifelhaften Fällen, zumal eine Reihe der verschiedensten Modalitäten denkbar sind, wird allerdings das Urtheil des Laien zur Klarstellung nicht ausreichend sein, in diesen Fällen hat

der Sachverständige einzugreifen und festzustellen, ob eine Aehnlichkeit im Sinne des Gesetzes vorliegt oder nicht. Sich auf den Standpunkt zu stellen, dass eine Beurtheilung überhaupt nicht Sache des Laien ist, halte ich für nicht richtig, denn gerade die Feststellung dessen, was der Konsument beim Einkauf einer sich bei der Untersuchung als gefälscht erweisenden Waare nach Lage der Sache erwarten konnte, setzt zweifellos die Fähigkeit und Möglichkeit einer eigenen Beurtheilung voraus, wie könnte sich sonst jemand übervortheilt oder betrogen fühlen?

Liegt nun, wenn das Vorhandensein nur einer der oben erwähnten sinnfälligen Eigenschaften festgestellt wird, bereits eine Aehnlichkeit vor, oder ist der Begriff der letzteren im Sinne des Gesetzes dann erst erfüllt, wenn sämmtliche andere Merkmale zutreffen? Das Gesetz fragt allerdings nicht nach dem Grade der Aehnlichkeit, doch wird man geneigt sein, wenn man das Wort „ähnlich" in der Verallgemeinerung deutet, erst dann eine Aehnlichkeit anzunehmen, wenn alle oder mehrere der Merkmale übereinstimmen. Welchem von diesen die wichtigste Rolle zukommt bei der Beurtheilung, lässt sich nur von Fall zu Fall entscheiden. Im einen Falle wird es die Färbung, im anderen die Konsistenz sein, die bei der Unterscheidung zweier Fettmischungen ausschlaggebend ist. Treffen sämmtliche vier angeführten Eigenschaften ein, so dürfte wohl ein Zweifel darüber nicht obwalten, dass eine Aehnlichkeit im Sinne des Gesetzes besteht.

Bezüglich der Beurtheilung der Konsistenz und Farbe werden Meinungsverschiedenheiten in der Auffassung unter den Sachverständigen kaum möglich sein. Nach den technischen Erläuterungen ist „die gelbliche Farbe, trotzdem sie innerhalb gewisser Grenzen schwankt, für die Butter charakteristisch, und Kunstspeisefette müssen, da sie Nachahmungen des Schweineschmalzes sein sollen, eine weisse Farbe besitzen". Anders dagegen liegt die Sache bei Feststellung einer Aehnlichkeit im Geruch und Geschmack. Letztere werden bekanntlich beeinflusst durch die persönlichen Anforderungen, welche seitens der einzelnen Beurtheiler gestellt werden. Immer werden dieselben eine Funktion rein individueller Auffassung bleiben, wodurch diese Kriterien erheblich an Bedeutung verlieren. Als ergänzendes Beweismittel können sie meines Erachtens überhaupt nur herangezogen werden, wenn das Vorhandensein derselben festgestellt ist; ein Fehlen dieser Eigenschaften kann dagegen nicht zur Folge haben, dass aus diesem Grunde eine Aehnlichkeit bestritten wird. Nach dem Gesetze bezw. den technischen Erläuterungen zu demselben haben diejenigen der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt, als Margarine zu gelten, unbekümmert darum, ob zu deren Herstellung Milchfett verwendet worden ist oder nicht. Die geringeren Sorten der sogenannten Schmelzmargarine werden thatsächlich auch so hergestellt, dass die betr. Fette einfach unter Zusatz von Butterfarbe zusammengeschmolzen werden, ohne vorher emulgirt zu sein. Ein derartiges Erzeugniss besitzt keine Spur eines butterähnlichen Geruches und Geschmackes,

sondern lediglich denjenigen seiner Bestandtheile, vornehmlich also einen talgigen. Und doch haben diese Erzeugnisse als Margarine zu gelten. Aus dem Fehlen des charakteristischen Butteraromas kann unter keinen Umständen gefolgert werden, dass z. B. eine in Konsistenz und Farbe der Milchbutter ähnliche Zubereitung nicht als Margarine im Sinne des Gesetzes anzusehen ist. Von den sinnfälligen Eigenschaften würden in diesem besonderen Falle als positive Beweismittel nur die angeführten beiden Merkmale — Konsistenz und Farbe — übrig bleiben, welche demgemäss als Hauptkriterien zu gelten haben.

Diese Beziehungen finden sinngemässe Anwendung bei der Beurtheilung von Kunstspeisefett gegenüber Schweineschmalz. Hierbei liegen die Verhältnisse insofern noch anders, als Schweinefett nicht in dem Maasse mit einem ähnlichen specifischen Geruch und Geschmack behaftet ist, wie die Butter. Ausserdem wird vielfach bei Herstellung der billigeren Sorten Kunstspeisefette Schweineschmalz selten oder überhaupt nicht verwendet, sodass in letzteren Fällen von einem Schweineschmalz ähnlichen Geruch und Geschmack von vornherein nicht die Rede sein kann, in Folge dessen diese Eigenschaften nicht als Glieder in die Kette der Beweismittel zur Feststellung einer Aehnlichkeit mit Schweineschmalz eingefügt werden können.

Nach der Begriffserklärung des Gesetzes haben sämmtliche, dem Schweineschmalz ähnlichen Mischfette als Kunstspeisefette zu gelten. Nun braucht aber nicht eine jede Fettmischung unbedingt dem Schweineschmalz ähnlich zu sein; z. B. besitzen die aus den Küchen grosser Speisewirthschaften abfallenden Fettgemische, die ein Sammelsurium aller möglichen Fettarten darstellen, häufig weder Konsistenz, noch Geruch und Geschmack, noch die weisse Farbe des Schweineschmalzes, die nach den technischen Erläuterungen für letzteres charakteristisch ist, sondern öfters eine tiefbraune Färbung. Wie verhält sich der Gutachter solchen Präparaten gegenüber? Sie sind weder reine unverfälschte Thier- oder Pflanzenfette, noch können sie als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen angesehen werden, da ihnen neben den übrigen eine Aehnlichkeit bedingenden Eigenschaften unter anderem auch die weisse Farbe fehlt. Ob man in einem derartigen Falle berechtigt ist, das Gesetz im Sinne der Auffassung auszulegen, dass man unter Vernachlässigung des Begriffes der „Schweineschmalz ähnlichen Zubereitung" einseitig und willkürlich nur allein einen Werth darauf legt, dass das Fett nicht ausschliesslich dem Schweinefette entstammt, scheint mir bedenklich. Wer sich bei der Beurtheilung an den Sinn und Zweck des Gesetzes hält, wird diese Präparate als unter die Bestimmungen desselben fallend behandeln können, wer sich dagegen streng an den Wortlaut hält, wird dieselben als den gesetzlichen Bestimmungen nicht unterworfen erklären müssen. Beide Auffassungen haben ihre Berechtigung. Die Entscheidung darüber, welche die richtige ist, ist Sache des Gerichtes.

Trotzdem das Gesetz weder für die Margarine (ausser 10 % Sesamöl als Erkennungsmittel) noch für Kunstspeisefett eine bestimmte Grundsubstanz vor-

schreibt, hält man sich in der Technik beispielsweise bei Herstellung der besseren Margarinesorten an wenige bestimmte Fettarten, die sich am geeignetsten erwiesen haben. Die hoch entwickelte Margarine-Industrie hat es verstanden, tadellose und vollkommene Erzeugnisse auf den Markt zu bringen; die Technik der Kunstspeisefett-Fabrikation ist dagegen noch recht weit zurück, da die meisten Produkte nur den bescheidensten Ansprüchen an den Gaumen soeben genügen. Das mag allerdings daran liegen, dass die Kunstspeisefette für die breiten Schichten der Bevölkerung nicht annähernd in dem Maasse wie erstere Konsumartikel geworden sind, ausserdem mehr als Gebrauchs- denn als Speisefette Verwendung finden. Der Grossbetrieb verarbeitet von thierischen Fetten vornehmlich Presstalg und Hammeltalg, von pflanzlichen Cottonöl, welches sich am geeignetsten erwiesen hat. Die ohne Zusatz von Schweineschmalz hergestellten Erzeugnisse besitzen, wie nicht anders zu erwarten, einen talgigen, öligen Geschmack, der nicht gerade einnehmend für dieselben wirkt. Um sie schmackhafter zu machen, erfolgen bei den besseren Sorten häufig geringere und grössere Zusätze von Schweineschmalz. Die Eigenschaften, ebenso auch die chemischen Konstanten, wechseln je nach der Art und den Mengenverhältnissen der verwendeten Fette. Die auf ihre Verdaulichkeit geprüften beiden Kunstspeisefette sind gewissermaassen als Typen der von Grossbetrieben gelieferten gängigeren Sorten anzusehen. Marke I besteht zu zwei Theilen aus einem Gemisch von Presstalg mit Hammeltalg, dem drei Theile Baumwollsamenöl zugesetzt sind; Marke II stellt ein Gemisch obiger Sorte mit gleichen Theilen Schweinefett dar. Beide Marken entstammen einer bekannten Margarinefabrik. Dass die Kunstspeisefette in ihrem Gebrauchswerthe hinter anderen thierischen Fetten zurückstehen, ist offenkundig. Ueber die Verdaulichkeit liegen meines Wissens auf exakte Versuche sich stützende Angaben nicht vor. Die technischen Erläuterungen sagen darüber Folgendes:

> „Bezüglich der Verdaulichkeit der Kunstspeisefette könnte ihr Gehalt an Stearin zu Bedenken Anlass geben, da diese Fettart nur zu einem geringen Theile verdaut wird. Dies gilt indessen nur für den Fall, dass das Stearin allein für sich genossen wird. In den Kunstspeisefetten ist aber das Stearin mit den flüssigen verhältnissmässig stearinarmen Pflanzenölen gemischt; in diesen Mischungen ist das Stearin bedeutend leichter verdaulich. Kunstspeisefette, welche die salbenartig weiche Beschaffenheit des Schweineschmalzes haben, enthalten nicht mehr Stearin als das Schweineschmalz selbst, und werden daher wahrscheinlich etwa gleich gut wie dieses vom menschlichen Körper aufgenommen. Wenn somit die ordnungsgemäss aus einwandsfreien Fetten hergestellten Kunstspeisefette als zur Ernährung des Menschen geeignete Nahrungsmittel anerkannt werden können, so muss doch andererseits die Forderung gestellt werden, dass sie unter richtiger Bezeichnung und einem ihren wirklichen Werth entsprechenden Preise in den Verkehr gebracht werden.“

Durch die nachstehend mitgetheilten Versuche erfahren diese Annahmen vollends Bestätigung. Dass die Pflanzenöle in einem Fettgemisch die Verdaulichkeit nicht herabsetzen, geht bereits aus den früher veröffentlichten Versuchen[1]) über Margarine hervor. Stüve[2]) prüfte die Verdaulichkeit des Sesamöles, welches er als eins der bestbekömmlichsten und leichtest verdaulichen Fette bezeichnet und fand bei Gaben von 30—70 g im Tage den Fettverlust kaum nennenswerth. Das ähnlich zusammengesetzte Cottonöl wird aller Wahrscheinlichkeit nach ebenso vollkommen im menschlichen Körper zur Aufnahme gelangen.

Ausser den von Rubner[3]) angestellten Versuchen über die Grösse der Fettaufnahme seitens des menschlichen Körpers, bei welchen Butter und Speck zur Verwendung gelangten, sind mir Angaben über die Verdaulichkeitsgrösse von Schweineschmalz nicht bekannt geworden. Da Speck und Schweineschmalz sich bei der Verdauung wesentlich anders verhalten werden, weil bei ersterem das Fett in Zellgeweben eingeschlossen ist, begnüge ich mich mit dem Hinweise auf jene Arbeit; zu einem Vergleich können die Versuche füglich nicht herangezogen werden. In der in meiner ersten Mittheilung[4]) erwähnten Arbeit von Kienzl ist die Resorption von Butter und Butterschmalz einerseits, sowie andererseits eines Gemisches von Butter und Schweineschmalz ermittelt. Die gefundenen Werthe sind folgende:

	Einnahmen		Fett	Unverdaut
Periode II	Fleisch	240,5	225,2 g	2,93 %
	Brot	400		
	Butter	103,9		
	Schmalz	138,0		
Periode IV	Fleisch	250	183,0 g	3,35 %
	Brot	343,5		
	Butter	130,4		
	Butterschmalz	72		

Aus diesen Versuchen ist zu folgern, dass Schweineschmalz im Darmkanal der Versuchsperson eine ebenso vollständige Aufnahme erfahren hat wie Butterfett; wer jedoch auf den geringen Unterschied der entscheidenden Zahlen Werth legen will und dieselben bloss als solche betrachtet, kann gegebenenfalls aus denselben auch herauslesen, dass Schweineschmalz um ein Geringes besser ausgenutzt ist als Butterfett.

Bei den nachstehenden Ausnutzungsversuchen habe ich besonderen Werth auf eine möglichst gleiche Zusammensetzung der verzehrten Nahrung während der drei Perioden deshalb legen zu müssen geglaubt, um die Ergebnisse unmittelbar mit einander vergleichbar zu machen. Aus früher[5]) bereits erwähnten

[1]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 486 und 769.

[2]) R. Stüve: Klinische und experimentelle Versuche über einige neue Nahrungsmittelpräparate — Berl. klin. Wochenschr. 1896, **33**, 11.

[3]) Zeitschrift für Biologie 1879, **15**, 115.

[4]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 487.

[5]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 771.

Gründen habe ich wiederum von Fleischnahrung Abstand genommen und eine gemischte, annähernd normale pflanzliche Kost zu Grunde gelegt. Statt Tropon wählte ich ein neuerdings unter dem Namen „Eulaktol" in den Verkehr gebrachtes Nährmittel, welches sich neben vorzüglicher Haltbarkeit durch seinen Wohlgeschmack vortheilhaft vor ähnlichen Präparaten auszeichnet. Die Perioden waren von dreitägiger Dauer mit Kothabgrenzung. Bezüglich sonstiger Einzelheiten verweise ich auf die früheren Mittheilungen.

Chemische Analyse der verwendeten Fette.

Bezeichnung der Fette	Untersuchung				
	des Fettes		der unlöslichen Fettsäuren		
	Jodzahl	Refraktion bei 40°	Schmelzpunkt °C.	Jodzahl	Refraktion bis 50° C.
Schweineschmalz . .	56,9	49,8	Anfang 40—41 Ende 42—43	49,4	31,0
Kunstspeisefett I . .	84,6	55,0	Anfang 35—36 Ende 37—38,5	80,3	33,5
Kunstspeisefett II . . (Gemisch von I mit gleichen Theilen Schweineschmalz).	66,8	51,3	Anfang 35,5-36 Ende 36,5-38	63,1	29,4

Die Einnahmen und Ausgaben sowie die Versuchsergebnisse an den einzelnen Tagen und Gesammtperioden seien im Folgenden mitgetheilt:

I. Periode

vom 11. bis 13. Juli 1899.

1. Nährstoff-Bilanz des ersten Versuchstages.

Einnahmen	Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
313 g Brot	19,5 g	0,52 g	157,8 g
130 - Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 - Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 - Zucker	—	—	49,5 -
50 - Eulaktol (entfettet)	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 - Bier	4,8 -	- -	46,0 -
250 - Wein	—	—	0,3 -
100 - Schweineschmalz	—	99,80 -	—
Im Ganzen	76,7 g	102,72 g	414,2 g
Verhältniss	1 :	1,34 :	5,40

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,75.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 2. Tage 53,15 g lufttrockene Substanz mit 91,57 % = 48,67 g Trockensubstanz.

Darin Fett[1]): 7,40 g; **Fett verdaut 92,80 %.**

[1]) 10 g lufttr. Substanz: 1,3928 g, Aetherextrakt: 13,93 } Mittel 13,92 %.
10 - - - 1,3909 - - 13,91

2. Nährstoff-Bilanz des zweiten Versuchstages.

Einnahmen	Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
317 g Brot	19,7 g	0,52 g	159,7 g
130 - Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 - Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 - Zucker	—	—	49,5 -
50 - Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 - Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 - Wein	—	—	0,3 -
100 - Schweineschmalz	—	99,80 -	—
Im Ganzen	76,9 g	102,72 g	416,1 g
Verhältniss	1 :	1,34 :	5,41

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,77.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 3. Tage 51,60 g lufttrockene Substanz mit 84,59 % = 43,65 g Trockensubstanz.

Darin Fett[1]): 4,69 g; **Fett verdaut 95,43 %.**

3. Nährstoff-Bilanz des dritten Versuchstages.

Einnahmen	Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
307 g Brot	19,1 g	0,51 g	154,5 g
130 - Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 - Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 - Zucker	—	—	49,5 -
50 - Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 - Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 - Wein	—	—	0,3 -
100 - Schweineschmalz	—	99,80 -	—
Im Ganzen	76,3 g	102,71 g	410,9 g
Verhältniss	1 :	1,35 :	5,39

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,75.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 4. Tage 56,8 g lufttrockene Substanz mit 87,64 % = 49,78 g Trockensubstanz.

Darin Fett[2]): 5,39 g; **Fett verdaut 94,75 %.**

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der I. Periode.

Bezeichnung der Tage	Einnahmen: Gesammt-Fett g	Ausgaben: Koth lufttrocken g	Ausgaben: Koth-Trockensubstanz g	Ausgaben: Fett in der Koth-Trockensubstanz %	Ausgaben: Gesammt-Fett g	Fett resorbirt %
1. Tag	102,72	53,15	48,67	15,20	7,40	92,80
2. -	102,72	51,60	43,65	10,37	4,69	95,43
3. -	102,71	56,80	49,78	10,83	5,39	94,75
Im Ganzen	308,15	161,55	142,10	—	17,48	—
In 24 Stunden	**102,72**	**53,85**	**47,37**	**12,13**	**5,83**	**94,33**

[1]) 10 g lufttr. Substanz: 0,9160 g, Aetherextrakt: 9,16 }
10 - - - 0,9000 - - 9,00 } Mittel 9,08 %.

[2]) 10 g lufttr. Substanz: 0,9410 g, Aetherextrakt: 9,41 }
10 - - - 0,9568 - - 9,57 } Mittel 9,49 %.

Der Verdauungsprocess während dieser Periode war ein normaler und verlief ohne jede Störung.

II. Periode
vom 18. bis 20. Juli 1899.

1. Nährstoff-Bilanz des ersten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
316 g	Brot	19,7 g	0,52 g	159,8 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett I	—	99,85 -	—
	Im Ganzen	76,9 g	102,77 g	416,2 g
	Verhältniss	1 :	1,34 :	5,41

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,75.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 2. Tage 36,07 g lufttrockene Substanz mit 91,76 % = 33,10 g Trockensubstanz.

Darin Fett[1]): 4,99 g; **Fett verdaut 95,14 %.**

2. Nährstoff-Bilanz des zweiten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
312 g	Brot	19,4 g	0,52 g	157,7 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett	—	99,85 -	—
	Im Ganzen	76,6 g	102,77 g	414,1 g
	Verhältniss	1 :	1,34 :	5,41

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,76.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 3. Tage 65,55 g lufttrockene Substanz mit 90,60 % = 59,39 g Trockensubstanz.

Darin Fett[2]): 7,14 g; **Fett verdaut 93,05 %.**

---

1) 8 g lufttr. Substanz: 1,1029 g, Aetherextrakt: 13,80 } Mittel 13,83 %.
8 - - - 1,1090 - 13,86

2) 10 g lufttr. Substanz: 1,1007 g, Aetherextrakt: 11,01 } Mittel 10,90 %.
10 - - - 1,0779 - - 10,78

3. Nährstoff-Bilanz des dritten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
317 g	Brot	19,8 g	0,53 g	159,8 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett	— -	99,85 -	—
	Im Ganzen	77,0 g	102,78 g	416,2 g
	Verhältniss	1 :	1,33 :	5,41

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,74.

Gehalt an Fremdfetten: 2,85 %.

Kothmenge am 4. Tage 46,0 g lufttrockene Substanz mit 91,22 % = 41,96 g Trockensubstanz.

Darin Fett[1]): 5,53 g; **Fett verdaut 94,62 %.**

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der II. Periode.

Bezeichnung der Tage	Einnahmen	Ausgaben				Fett resorbirt
	Gesammt-Fett g	Koth lufttrocken g	Koth-Trockensubstanz g	Fett in der Koth-Trockensubstanz %	Gesammt-Fett g	%
1. Tag	102,77	36,07	33,10	15,07	4,99	95,14
2. -	102,77	65,55	59,39	12,03	7,14	93,05
3. -	102,78	46,00	41,96	13,20	5,53	94,62
Im Ganzen	308,32	147,62	134,45	—	17,66	—
In 24 Stunden	**102,77**	**49,21**	**44,82**	**13,48**	**5,89**	**94,27**

III. Periode

vom 18. bis 20. September 1899.

1. Nährstoff-Bilanz des ersten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
310 g	Brot	19,4 g	0,51 g	156,1 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett II	--	99,80 -	—
	Im Ganzen	76,6 g	102,71 g	412,5 g
	Verhältniss	1 :	1,34 :	5,39

[1]) 10 g lufttr. Substanz: 1,2025 g, Aetherextrakt: 12,03 } Mittel 12,04 %.
10 - - - 1,2044 - - 12,04 }

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,74.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 2. Tage 33,80 g lufttrockene Substanz mit 90,57 % = 30,61 g Trockensubstanz.

Darin Fett[1]): 4,65 g; **Fett verdaut 95,47 %.**

2. Nährstoff-Bilanz des zweiten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
314 g	Brot	19,6 g	0,52 g	158,7 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett II	—	99,80 -	—
	Im Ganzen	76,8 g	102,72 g	415,1 g
	Verhältniss	1 :	1,34 :	5,40

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,74.

Gehalt an Fremdfetten: 2,84 %.

Kothmenge am 3. Tage 45,6 g lufttrockene Substanz mit 87,69 % = 39,99 g Trockensubstanz.

Darin Fett[2]) 4,95 g; **Fett verdaut 95,18 %.**

3. Nährstoff-Bilanz des dritten Versuchstages.

Einnahmen		Stickstoff-Substanz	Fett	Kohlenhydrate
317 g	Brot	19,8 g	0,53 g	159,8 g
130 -	Bohnen	28,7 -	1,85 -	72,3 -
300 -	Kartoffeln	6,3 -	0,45 -	63,0 -
50 -	Zucker	—	—	49,5 -
50 -	Eulaktol	17,4 -	0,10 -	25,3 -
1000 -	Bier	4,8 -	—	46,0 -
250 -	Wein	—	—	0,3 -
100 -	Kunstspeisefett II	—	99,80 -	—
	Im Ganzen	77,0 g	102,73 g	416,2 g
	Verhältniss	1 :	1,33 :	5,41

Nährstoff-Verhältniss: 1 : 8,74

Gehalt an Fremdfetten: 2,85 %.

Kothmenge am 4. Tage 51,1 g lufttrockene Substanz mit 90,30 % = 46,14 g Trockensubstanz.

Darin Fett[3]): 6,79 g; **Fett verdaut 93,39 %.**

---

[1]) 8 g lufttr. Substanz: 1,0989 g, Aetherextrakt: 13,74 } Mittel 13,75 %.
8 - - - 1,1006 - - 13,76 }

[2]) 10 g lufttr. Substanz: 1,0921 g, Aetherextrakt: 10,92 } Mittel 10,85 %.
10 - - - 1,0778 - - 10,78 }

[3]) 10 g lufttr. Substanz: 1,3286 g, Aetherextrakt: 13,29 } Mittel 13,29 %.
10 - - - 1,3283 - - 13,28 }

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der III. Periode.

Bezeichnung der Tage	Einnahmen	Ausgaben				Fett resorbirt
	Gesammt-Fett g	Koth lufttrocken g	Koth-Trockensubstanz g	Fett in der Koth-Trockensubstanz %	Gesammt-Fett g	%
1. Tag	102,71	33,80	30,61	15,18	4,65	95,47
2. -	102,72	45,60	39,99	12,37	4,95	95,18
3. -	102,73	51,10	46,14	14,72	6,79	93,39
Im Ganzen	308,16	130,50	116,74	—	16,39	—
In 24 Stunden	**102,72**	**43,50**	**38,91**	**14,09**	**5,46**	**94,68**

Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, haben sich bemerkenswerthe Unterschiede in der Verdaulichkeit der drei geprüften Fette nicht feststellen lassen. Das selbst ausgelassene reine Schweinefett (Periode I) hat einen Fettverlust von 5,67 %, das Kunstspeisefett I (Periode II) einen solchen von 5,73 % und endlich das Kunstspeisefett II (Periode III) einen Verlust von 5,32 % ergeben. Während die Ergebnisse der ersten beiden Perioden als völlig gleich anzusehen sind, scheint das Endergebniss der Periode III ein wenig abweichend zu sein. Die Erklärung dafür dürfte in dem Umstande zu suchen sein, dass aus nicht näher bekannten Gründen die Verdauung bei letztgenannter Periode überhaupt eine weitgehendere war, worauf unter anderem die um ca. 15 % verminderte Menge der Ausscheidungen hinweist. Ausserdem ist eine Differenz von 0,4 % zu gering, um darauf einen Unterschied aufbauen zu können.

Die Zusammensetzung der Aetherauszüge der Kothe war folgende:

Periode	Unverseifbare Substanz			Verseifbare Substanz (Rückstand C)		Verdauungskoëfficienten, berechnet aus dem Gehalte der Aetherextrakte an Fett	Lecithingehalt
	Rückstand A	Rückstand B					
		Gesammt-Menge	Schmelzpunkt	Fettsäuren	Fett berechnet aus den Fettsäuren		
	%	%	°C	%	%		%
I.	12,3	1,9	72—73	80,5	83,8	95,24	34,0
II.	18,5	0,8	73—74	77,7	81,0	95,36	30,9
III.	22,9	1,3	72—73	72,1	75,1	96,01	32,3

Analytische Konstanten	Periode I		Periode II		Periode III	
	Fettsäuren		Fettsäuren		Fettsäuren	
	aus Schweineschmalz	aus dem Koth	aus Kunstspeisefett I	aus dem Koth	aus Kunstspeisefett II	aus dem Koth
Schmelzpunkt . . .	Anfang 40—41° Ende 42—43°	weich bei 47° 48—49,5°	Anfang 35—36° Ende 37—38,5°	43,5—45°	Anfang 35,5—36° Ende 36,5—38°	weich bei 47° 48—49°
Refraktion bei 50° . .	31,0	59,8—60	33,5	67—67,5	29,4	64,5—65
Hübl'sche Jodzahl .	49,4	32,0	80,3	28,0	63,1	24,3
Verseifungszahl . . .	—	143	—	121	—	130

Nach Abzug der Summe des Gehaltes an Lecithin und unverseifbaren Antheilen vom Gesammt-Aetherextrakte ergeben sich folgende Gehalte an „wirklichem Fett“: Periode I 3,74 g; Periode II 4,02 und Periode III 3,63 g. Aus diesen Zahlen[1]) berechnen sich demnach die richtigeren Verdauungskoëfficienten für Schweineschmalz = 96,36, für Kunstspeisefett I = 96,09, für Kunstspeisefett II = 96,47. Die Differenz zwischen letzteren beiden Werthen beträgt wiederum nur ca. 0,4 %.

Vom ernährungsphysiologischen Standpunkte sind die untersuchten drei Nahrungsfette als gleichwerthig anzusehen; bei der Beurtheilung nach dem Gebrauchswerthe auf Grund der sonstigen Eigenschaften ist dem Schweineschmalz in jeder Beziehung die erste Stelle einzuräumen. Hier liegt ein reines schmackhaftes Naturprodukt vor, dort ein Gemisch der geringwerthigsten thierischen Fette, die als solche kaum zu Genusszwecken Verwendung finden, mit Pflanzenölen. Durch die Verarbeitung dieser Fette, welche nicht einmal zu den billigen Sorten Margarine, die bei der heutigen Konkurrenz wenigstens noch einen geringen butterähnlichen Geschmack besitzen muss, wenn sie verkäuflich sein soll, benutzt werden, zu Kunstspeisefett wird allerdings eine etwas bessere Verwerthung erzielt als bei der Verwendung zu technischen Zwecken. Ob dieselben hier nicht besser aufgehoben wären als im „Kunstspeisefett“, will ich dahingestellt sein lassen.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, mit Hülfe der heutigen chemischen Untersuchungsmethoden einen Zusatz von Fremdfetten im Schweineschmalz mit Sicherheit nachzuweisen, muss es als eine Lücke in der Gesetzgebung angesehen werden, dass nicht auch ähnlich wie bei der Margarine ein Erkennungsmittel für Kunstspeisefett vorgeschrieben ist. Meines Erachtens würde durch die Aufnahme einer entsprechenden Verordnung in das Gesetz die Handhabung desselben im Sinne der eingangs angeführten Ministerial-Verordnung eine wesentlich wirksamere werden, als das jetzt geschehen kann.

Ueber die Bestimmung des Formaldehydes.

Von

Jules Wolff in Paris.

Die nachfolgenden Zeilen enthalten eine Untersuchung über die in neuester Zeit vorgeschlagenen Verfahren zur Bestimmung des Formaldehydes sowie einige Vorschläge zur Verbesserung dieser Verfahren.

Bei der Bestimmung des Formaldehydes kommt es darauf an, ob die zu untersuchenden Lösungen reich an Formaldehyd sind, oder ob nur geringe Mengen von Formaldehyd vorhanden sind.

---

[1]) Ob die Fettsubstanz aus unvollständig resorbirten Nahrungsfetten stammt oder nur Darmsekrete vorstellt, lässt sich nicht feststellen. Vergl. diese Zeitschrift 1899, 2, 781.

I. Koncentrirte Formaldehydlösungen. Liegen zur Untersuchung formaldehydreiche Lösungen vor, so wendet man das Verfahren von J. Blank und Finkenbeiner an, welches darauf beruht, dass man den Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ameisensäure oxydirt, wodurch sich ameisensaures Natrium bildet. Man setzt eine genau bestimmte Menge Natronlauge bei Beginn des Versuchs hinzu und bestimmt nach Ueberführung des Formaldehydes in Ameisensäure bezw. ameisensaures Natrium die noch vorhandene Alkalität durch Titration.

Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens habe ich einige Abänderungen desselben für zweckmässig erachtet. Enthalten nämlich die zu untersuchenden Lösungen Aethylaldehyd oder reducirende Stoffe, wie dies häufig vorkommt, so fallen die Ergebnisse etwas zu hoch aus. Ebenso lassen die Ergebnisse zu wünschen übrig, wenn die Reaktion infolge zu hohen Gehaltes des verwendeten Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart reducirender Substanzen zu lebhaft vor sich geht. Ich verwendete bei meinen Versuchen folgende Lösungen:

1. Wasserstoffsuperoxyd von 12 Vol.-%;
2. Dreifach-Normal-Natronlauge;
3. Normal-Schwefelsäure;
4. Formaldehydlösung des Handels von 40%;
5. Empfindliche Lackmustinktur.

Vor Beginn der Versuche wurde zunächst der Säuregehalt des Wasserstoffsuperoxyds, von dem jedesmal 50 ccm zur Verwendung kamen, mittels Normal-Natronlauge bestimmt. Es wurden auch die Formaldehydlösungen auf ihren Säuregehalt geprüft, allein bei der Prüfung einer grossen Zahl von Formaldehydproben, sowohl frischen wie alten, erwies sich der gefundene Säuregehalt als so gering, dass er bei den Versuchen nicht in Betracht gezogen zu werden brauchte. Nach diesen Vorversuchen wurde mit Hülfe einer 1 ccm-Pipette genau 1 ccm Formaldehydlösung in ein Becherglas abgemessen und darauf wurden sofort 10 ccm möglichst genau gemessener dreifach Normal-Natronlauge hinzugegeben. Andererseits wurden in einem Messcylinder 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd, auf 50 ccm mit destillirtem Wasser verdünnt, in das Becherglas mit der Formaldehydlösung gegeben und der Inhalt desselben wiederholt umgeschüttelt. Es tritt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung ein und die Lösung erwärmt sich etwas, worauf die Reaktion nach 10—15 Minuten beendet ist. Alsdann giebt man 5—6 Tropfen empfindliche koncentrirte Lackmustinktur hinzu und titrirt den noch vorhandenen Ueberschuss an Natronlauge mit Normal-Schwefelsäure zurück. Es empfiehlt sich dabei, den Farbenton des blinden Ve[rs]suches, den man unter denselben Bedingungen angesetzt hat, und der für d[ie] späteren Versuche aufbewahrt wird, zum Vergleiche zu beobachten.

Beispiel: 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd erforderten zur Neutralisation 4,8 c[cm] Normal-Natronlauge, also kamen auf die erforderlichen 15 ccm Wasserstoffsuperox[yd] 1,4 ccm Normal-Natronlauge. Die Formaldehydlösung war neutral. Nach der Oxydati[on]

des Formaldehydes waren zur Neutralisation des Natronlauge-Ueberschusses 16,1 ccm Normal-Schwefelsäure erforderlich.

Mithin waren zur Neutralisation der gebildeten Ameisensäure verbraucht 10,0 ccm dreifach Normal = 30,0 ccm Normal-Natronlauge vermindert um die 1,4 ccm (welche zur Neutralisation der 15,0 ccm Wasserstoffsuperoxyd erforderlich waren) und die 16,1 ccm Normal-Schwefelsäure (welche zur Neutralisation des Ueberschusses an Natrionlauge am Schlusse der Reaktion verbraucht waren) = 12,5 ccm. Es waren also 12,5 ccm Normal-Natronlauge verbraucht zur Neutralisation der aus dem Formaldehyd gebildeten Ameisensäure.

Da 1 ccm Normal-Natronlauge 0,030 g Formaldehyd entspricht, so enthielt mithin die angewandte Substanz (1 ccm) $12{,}5 \times 0{,}030 = 0{,}375$ g Formaldehyd, demnach enthielten 100 ccm 37,5 g Formaldehyd oder bei einem spec. Gewicht von 0,92 (mit der Mohr'schen Waage bestimmt) enthielt die untersuchte Probe $\frac{3{,}75}{6{,}92}$ = 40,7 Gew.-% Formaldehyd.

Anstatt 1 ccm Formaldehydlösung abzumessen und um die Bestimmung des spec. Gewichtes zu umgehen, kann man auch 10 g der Formaldehydlösung abwägen, diese auf 50 ccm verdünnen und von dieser Lösung 5 ccm abmessen. Im Uebrigen verfährt man alsdann genau, wie oben angegeben wurde. Wenn die Formaldehydlösung nur 20%, 10% oder 5% Formaldehyd enthält, so empfiehlt es sich, um die Bestimmungen möglichst unter immer denselben Verhältnissen auszuführen, die doppelte, vier- oder achtfache Substanzmenge anzuwenden. Man wird zu diesem Zwecke am besten durch einen Vorversuch mit 1 ccm oder 1 g der Lösung ungefähr den Gehalt feststellen. Um zu sehen, wie sich der Gehalt einer Formaldehydlösung mit der Zeit ändert, habe ich eine Probe untersucht beim Eintreffen derselben im Laboratorium und nach Verlauf eines Jahres. Beide Analysen hatten dasselbe Ergebniss. Eine Bildung von Trioxymethylen konnte ich nicht beobachten.

II. Verdünnte Formaldehydlösungen. Wenn die zu untersuchenden Lösungen nur wenig oder gar nur Spuren von Formaldehyd enthalten, kann man für den qualitativen Nachweis nach dem obigen Verfahren gute Ergebnisse erhalten. Die quantitativen Bestimmungen dagegen sind nur annähernd genau.

Das im Nachfolgenden beschriebene Verfahren zur quantitativen Bestimmung beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds, mit Dimethylanilin ein Kondensationsprodukt zu bilden, welches durch Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung eine Blaufärbung giebt. Es ist dieses Verfahren im Grossen und Ganzen eine Anwendung der Trillat'schen Reaktion.

Zunächst sei das Verfahren im Allgemeinen beschrieben, während ich auf die Einzelheiten am Schlusse näher eingehen werde.

Man stellt zuerst eine oder mehrere Vergleichslösungen von bekanntem Gehalt her und setzt gleichzeitig einen blinden Versuch an. Zu diesem Zwecke verdünnt man eine bestimmte Menge einer Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt mit viel Wasser und mischt dieselbe gehörig durch Schütteln. Von dieser Lösung giebt man vorsichtig die beabsichtigte Menge in ein kleines Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen von 50 ccm Inhalt und fügt alsdann

25 ccm destillirtes Wasser, 1 ccm Eisessig und 1 ccm Dimethylanilin hinzu. Alsdann füllt man die Flasche nahe bis zum Rande mit Wasser, wobei man nur so viel Luftraum in der Flasche freilässt, dass noch ein gehöriges Durchschütteln möglich ist, etwa $^1/_2$ ccm. Nachdem man etwa zwei Minuten gut geschüttelt hat, erwärmt man die Flasche 4—5 Stunden auf etwa 60°.

Gleichzeitig mit den Vergleichslösungen setzt man einen blinden Versuch in einem gleichen Fläschchen mit 1 ccm Dimethylanilin, 1 ccm Eisessig und destillirtem Wasser an. Man muss Sorge darauf verwenden, dass die Fläschchen stets gut verschlossen sind. Die auf ihren Formaldehydgehalt zu untersuchenden Lösungen behandelt man in genau der gleichen Weise, indem man das 50 ccm-Fläschchen mit 1 ccm Dimethylanilin, 1 ccm Eisessig beschickt und mit der Lösung bis nahezu füllt. Ist die Flüssigkeit, in der der Formaldehyd bestimmt werden soll, zu reich daran, so verdünnt man dieselbe um das 10- oder 100-fache. Man muss zu diesem Zwecke vorher durch eine qualitative Prüfung sich einen ungefähren Anhalt über den Gehalt der Lösung an Formaldehyd verschaffen, da man die entstehende Blaufärbung nach Beendigung der Reaktion nur dann ohne Schwierigkeit mit der der Vergleichslösungen vergleichen kann, wenn die Färbungen nicht zu stark sind. Auch muss man, um ein möglichst zuverlässiges Ergebniss zu erlangen, die zu untersuchende Probe vollständig gleichzeitig mit den Vergleichslösungen und dem blinden Versuche anfangen und beendigen.

Wenn die Kondensation vollendet ist, entleert man den Inhalt der Fläschchen in kleine Destillationskölbchen, vor Beginn der Destillation giebt man einige Bimsteinstückchen und 4—5 Tropfen sehr verdünnte alkoholische Phenolphthaleïnlösung hinzu und setzt darauf 3—4 ccm Natronlauge (160 g reines Natronhydrat auf 1 l) und weiter tropfenweise von derselben Natronlauge hinzu, bis die Rothfärbung bestehen bleibt. Darauf destillirt man zur Verjagung des Dimethylanilins genau 30 ccm ab, fügt zum Destillationsrückstande 1 ccm Essigsäure hinzu und bringt alle Lösungen auf das gleiche Volumen, auf 50 oder 60 ccm. Wenn infolge Gegenwart einer zu grossen Menge von Base eine Trübung auftritt, so setzt man noch etwas Essigsäure hinzu.

Der Inhalt der Kölbchen wird durch Schütteln gleichmässig gemischt und darauf ein Theil jeder Flüssigkeit in nebeneinander stehende Röhrchen von vollkommen gleichen Maassen, d. h. von gleichem Durchmesser und Inhalt gebracht, so dass die Flüssigkeitsschicht in allen Röhrchen gleich hoch steht. Alsdann giebt man mit Hülfe eines kleinen Tropfglases, welches eine Aufschlämmung von staubfeinem Bleisuperoxyd in Wasser (4 g auf 1 l) enthält, die gleiche Anzahl von Tropfen in jedes der Röhrchen, worauf man die letzteren unter Verschliessen mit dem Daumen ein- oder zweimal umkehrt.

Um zu sehen, ob die Menge des Bleisuperoxydes hinreichend ist, giebt man nach der ersten Prüfung nochmals in die Röhrchen einige Tropfen der Bleisuperoxyd-Aufschlämmung. Wenn eines der Röhrchen einen Ueberschuss von Base enthält, so wird die Blaufärbung sehr stark.

Man stellt nun die Röhrchen auf ein weisses Papier und vergleicht die Stärke der Färbung der Flüssigkeit in dem Röhrchen mit der fraglichen Probe gegenüber den Vergleichsröhrchen von bekanntem Gehalt.

Das Röhrchen mit dem blinden Versuch darf keine Spur von Färbung zeigen. Ist letzteres der Fall, so liegt ein Fehler in der Ausführung vor und man muss daher den ganzen Versuch wiederholen. Man erhält schon einen Anhaltspunkt für den Gehalt an Formaldehyd, wenn man die Färbungen in der Kälte beobachtet. Darauf erwärmt man die Röhrchen bis zum Sieden und prüft die Färbung nach 2—3 Minuten von Neuem. Wenn die Färbung in dem einen oder anderen der Röhrchen zu stark ist, so verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser bis man eine vergleichbare Farbe erhält. Hiernach kann man dann die erforderliche Verdünnung der zu untersuchenden formaldehydhaltigen Flüssigkeit für eine genauere Bestimmung bemessen. Ich glaubte anfangs durch Anwendung eines Kolorimeters eine grössere Genauigkeit erreichen zu können, jedoch waren die hiermit erhaltenen Ergebnisse nicht sehr befriedigend und wurde daher von der Verwendung eines Kolorimeters Abstand genommen.

Herstellung der Vergleichslösungen. Zunächst möge hier die Herstellung der wässerigen Vergleichslösungen besprochen werden. Durch einen Vorversuch in der Kälte, den man gleichzeitig mit einem blinden Versuch in der oben beschriebenen Weise ansetzt, wird man zunächst nachweisen, ob in der zu untersuchenden Flüssigkeit Formaldehyd überhaupt vorhanden ist. Erst wenn durch diesen Versuch die Gegenwart von Formaldehyd nachgewiesen ist, wird man sich die für die quantitative Bestimmung erforderlichen Vergleichslösungen herstellen. Ich bediente mich hierfür der Formaldehydlösung, welche bei der Analyse 37,5 g Formaldehyd in 100 ccm ergeben hatte, und verdünnte 1 ccm dieser Lösung mit destillirtem Wasser auf 1 l. Nach dem Durchschütteln wurden von dieser Lösung 3, 6 und 9 ccm für die Herstellung der Vergleichslösungen entnommen, die somit folgenden Formaldehydgehalt hatten:

Anzahl der ccm der Lösung 1 : 1000: . .	3,0	6,0	9,00
Entsprechend Formaldehyd g	0,00112	0,00225	0,00337

Mit diesen Mengen wurden 3 Fläschchen in der oben beschriebenen Weise angesetzt und 4—5 Stunden auf etwa 60° erhitzt. Es zeigte sich, dass die Grenze der Nachweisbarkeit bei 1,5 ccm, d. h. bei einem Gehalte von 0,00056 g in 50 ccm lag. Wenn man sich eine hinreichend grosse Reihe von Vergleichslösungen ansetzt, kann man den Formaldehydgehalt in der geschilderten Weise sehr genau bestimmen.

Bestimmung des Formaldehyds in Spirituosen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Alkohol, z. B. in Kognak, Tresterbranntwein, Likören etc. darf man bei der Behandlung mit Dimethylanilin die Flüssigkeit nicht erwärmen.

Zum qualitativen Nachweise verfährt man in diesem Falle so, dass man 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit, deren Alkoholgehalt man vorher ermittelt hat, in der oben beschriebenen Weise gleichzeitig mit dem blinden

Versuch ansetzt, für den man eine Lösung verwendet, welche denselben Gehalt an reinem Alkohol hat, wie die zu untersuchende Flüssigkeit. Man lässt die Kondensation alsdann bei gewöhnlicher Lufttemperatur vor sich gehen und prüft nach 20 Stunden, ob Formaldehyd zugegen ist oder nicht. Wenn die qualitative Probe die Gegenwart von Formaldehyd ergeben hat, so verfährt man in der Weise, dass man sowohl in das Fläschchen für den blinden Versuch, wie in die für die Vergleichslösungen dieselbe Menge reinen Alkohols giebt, wie sie das Fläschchen mit der zu prüfenden Flüssigkeit enthält.

Beispiel. Ein Kognak hat einen Alkoholgehalt von 45 %. Man verdünnt 10 ccm desselben einschliesslich Essigsäure und Dimethylanilin mit Wasser auf 50 ccm. Hat der zur Verfügung stehende reine Alkohol 90 %, so nimmt man 5 ccm desselben, verdünnt nach Zusatz von Essigsäure, Dimethylanilin und der erforderlichen Anzahl der zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten erforderlichen ccm der verdünnten Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt (die in obigem Falle 1 ccm 37,5 %-ige Formaldehydlösung im Liter enthielt) das Ganze auf 50 ccm und verfährt im Uebrigen in der oben angegebenen Weise, nur mit der Abänderung, dass man die Kondensation, wie bereits bemerkt wurde, nicht in der Wärme, sondern während 20 Stunden in der Kälte, d. h. bei mittlerer Laboratoriumstemperatur (15—20°) vor sich gehen lässt.

Es sei noch besonders bemerkt, dass es sehr wichtig ist, dass man die Neutralisation und Destillation vornimmt, sobald die Kondensation beendet ist. Wenn man einige Stunden zu lange wartet, so wird die Bestimmung unbrauchbar, indem sich alle Proben, auch wenn kein Formaldehyd zugegen ist, auf Zusatz von Bleisuperoxyd bläuen, da dann selbst in der Kälte eine Einwirkung des Alkohols und der organischen Stoffe auf das Dimethylanilin stattfindet. In vielen Fällen wird es sich empfehlen, das vorstehende Verfahren gleichzeitig mit der Gayon'schen Probe mit Rosanilinbisulfit anzustellen, welche man allgemein für den Nachweis von Formaldehyd anwendet. Die bei der Gayon'schen Probe auftretende Rothfärbung ist aber nicht ein Beweis für das Vorhandensein von Formaldehyd, sondern sie ist nur eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde überhaupt.

Wie man sieht, ist zur Vermeidung gewisser Fehler eine starke Verdünnung der alkoholischen Flüssigkeiten (etwa eine fünffache) bei der Bestimmung des Formaldehydes erforderlich, ehe man die Kondensation mit Dimethylanilin vornehmen kann. Um die hierdurch verursachte verminderte Empfindlichkeit der Probe zu vermeiden, unterwirft man 100 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit der Destillation in einem Kolonnen-Apparate und sammelt die ersten 10 ccm des Destillates für sich. Von diesen nimmt man 5 ccm (die im Allgemeinen 95 % Alkohol enthalten) zur Untersuchung auf Formaldehyd und verfährt in der oben beschriebenen Weise. Man arbeitet auf diese Weise mit der Hälfte der in 100 ccm der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit enthaltenen Formaldehydmenge und wird so selbst Spuren von Formaldehyd auffinden.

Die Gegenwart von Aethylaldehyd in alkoholischen Flüssigkeiten übt einen störenden Einfluss auf die Endreaktion zum Nachweise des Formaldehydes aus. Bei kleinen Mengen von Aethylaldehyd ist der Einfluss auf die For-

aldehydreaktion nur gering, daegen kann beim Vorhandensein grösserer Mengen von Aethylaldehyd von einer quantitativen Bestimmung des Formaldehydes nicht mehr die Rede sein, und durch sehr grosse Mengen von Aethylaldehyd wird die Formaldehyd-Reaktion vollständig aufgehoben. Wahrscheinlich entsteht in dem letzteren Falle eine Verbindung von Aethylaldehyd mit Dimethylanilin, welche doppelt störend wirkt, indem sie zunächst die Verbindung zwischen Formaldehyd und Dimethylanilin vermindert oder gar verhindert und dann bei der Destillation selbst wieder zerstört wird, wodurch die Flüssigkeit bräunlich und unrein wird. Diese Erscheinung wurde stets bei Gegenwart von Aethylaldehyd beobachtet.

Zur chemischen Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln.

Von

Prof. Dr. **Dietrich**-Marburg.

Unter obiger Ueberschrift veröffentlicht Dr. R. Scherpe in den „Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt"[1]) eine Arbeit, welche sich die Ermittelung der beim Schimmeln von Roggen und Weizen eintretenden Stoffverluste u. s. w. zur Aufgabe stellte.

In der Einleitung zu dieser Veröffentlichung sagt Verfasser: „Die chemischen Veränderungen in Folge der Entwicklung von Schimmel (Penicillium glaucum) sind nur an Mehlen und zwar qualitativ erforscht worden" und weiter unten: „Numerische Feststellungen über den durch Schimmeln bewirkten Verlust an Nährstoffen fehlen ebenfalls".

R. Scherpe hat hiernach die im Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation Marburg ausgeführte Arbeit von Dr. A. Hebebrand und mir, obwohl sie in mehreren Zeitschriften mitgetheilt worden ist[2]), nicht gekannt, welche sich auf die Veränderungen des Brotes beim Schimmeln bezieht. Brot ist zwar nicht identisch mit Getreide, stammt aber aus Getreide und hat dessen Bestandtheile, es wird sich also gegen Schimmel genau so oder sehr ähnlich verhalten wie Getreide, d. h. der Schimmel wird auf Getreide wie auf Brot gleiche Veränderungen hervorbringen. Hätte Verfasser die Mittheilungen über unsere Arbeit gekannt, so würde er in letzterer eine brauchbare Grundlage für seine Untersuchung gehabt und gefunden haben, dass die Ergebnisse seiner Arbeit die Ergebnisse unserer Arbeit im Allgemeinen bestätigen.

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1899, **15**, 387; diese Zeitschr. 1899, **2**, 550.

[2]) Bericht über die 11. Versammlung der Freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 1893, S. 93; Landw. Vers.-Stat. 1893, **42**, 421; Hygienische Rundschau 1892, **2**, 1057. Siehe auch E. Welte: Ueber Verschimmeln des Brotes, Arch. Hyg. 1895, **24**, 84 und A. Hebebrand, daselbst 1895, **24**, 101.

Wahrscheinlicherweise würde er auch auf Grund der von uns festgestellten Thatsache, dass mit der Vegetation des Schimmels eine beträchtliche Kohlensäureentwicklung stattfindet, sich unserer Anschauung angeschlossen haben, dass Veränderungen und Stoffverlust beim Schimmeln von Getreide und Brot lediglich dem Wachsthum des Schimmelpilzes zuzuschreiben sind und der Vorgang der Umsetzungen ein rein vegetativer Process ist.

Referate.

Forense Chemie.

O. Gras und **W. Gintl:** Ueber die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode der Zerstörung organischer Substanzen für den Nachweis von Metallen in organischen Stoffen. — Oesterr. Chem. Ztg. 1899, **2**, 308—309.

Anschliessend an die Mittheilungen von A. Halenke (diese Zeitschr. 1899, **2**, 128) berichten die Verff. über ein von ihnen schon längere Zeit benutztes Zerstörungsverfahren für die verschiedensten organischen Stoffe, z. B. bei der Untersuchung von Theerfarben u. s. w., das sich auch zum Nachweis von Metallgiften in Leichentheilen verwenden lässt. Die betreffende Substanz (etwa 10 g), wenn nöthig nach vorherigem Trocknen, wird mit 60—80 ccm reiner Schwefelsäure, die mit 10 % Kaliumsulfat versetzt ist, in einem schräg gestellten Kolben, dessen Stopfen ein spitzwinkelig abwärts gebogenes Rohr trägt, das nöthigenfalls an eine Volhard'sche Vorlage angeschlossen werden kann, je nach Umständen 6—8 Stunden bis nahe zur Siedetemperatur der Schwefelsäure erhitzt. Vollständige Entfärbung wird durch Zusatz kleiner Mengen von Kaliumnitrat erreicht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser stark verdünnt, auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, die in der etwaigen Vorlage angesammelte Flüssigkeit zugemischt und schliesslich, wenn nöthig, Reste von Schwefeldioxyd durch Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf entfernt. *C. Mai.*

M. Scholtz: Ueber den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege in Hautschuppen, Haaren, Schweiss und Urin. — Berl. klin. Wochenschr. 1899, **36**, 913.

Bei der Untersuchung von Hautschuppen Psoriasiskranker, die längere Zeit Arsen erhalten hatten, konnte Verf. nach dem Verfahren von Marsh kein Arsen nachweisen. Dagegen gelang der Nachweis leicht auf biologischem Wege durch Penicillium brevicaule, indem einige Schuppen in Nähragar gebracht wurden, der in schräger Lage der Cylinder erstarren gelassen und mit dem Pilz geimpft wurde. Nach 48 Stunden machte sich schon der charakteristische Knoblauchgeruch bemerkbar. Ebenso konnte in den Haaren der betreffenden Kranken Arsen nachgewiesen werden. Zur Untersuchung von Harn, Schweiss und Speichel wurden diese Sekrete auf $^1/_{10}$ ihre Volumens eingedampft und davon entweder 1—2 ccm mit 5 ccm Agar gemischt al Nährboden verwendet, oder eine kleine Menge auf eine junge, etwa 20 Stunden alt Penicillium-Kultur getropft. Schweiss und Harn eines Kranken, der in 6 Woche 0,5 g Arsen erhalten hatte, und zwar die letzte Dosis 14 Tage vor der Untersuchung lieferten einen positiven Befund, während Harn und Speichel von zwei anderen Pe sonen, die 6—7 Wochen vor Anstellung des Versuches Arsen erhielten, keine Reaktio

gaben. Wie besondere Versuche mit Arsenlösungen zeigten, lassen sich mit Hilfe des Penicillium brevicaule $^1/_{300}$—$^1/_{500}$ mg arsenige Säure noch nachweisen. *C. Mai.*

C. Kippenberger: Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 230—236.

Die Ausführungen bezwecken eine Zurückweisung der Kritik, die M. Scholtz (Arch. Pharm. 1899, **237**, 71—80; diese Zeitschrift 1899, **2**, 813) den Arbeiten des Verf.'s über obiges Thema zu Theil werden liess. Verf. erklärt die theilweise erheblichen Abweichungen der von Scholtz angegebenen analytischen Ergebnisse von seinen aus verschiedenen Versuchen erhaltenen Mittelzahlen dadurch, dass Scholtz mit einer Jodlösung gearbeitet habe, die andere Jodkaliummengen enthielt, als die vom Verf. benutzte, indem er nochmals auf den verschiedenartigen Einfluss des Jodkaliums, den seine Versuche klargelegt, hinweist. Letztere hatten den Zweck zu zeigen, dass — entgegengesetzt früherer Annahme — nicht glatt 2 Atome Jod zur Superjodidverbindung verbraucht werden. Für Narkotin z. B. fand sich ein Jodverbrauch, der je nach dem Jodkaliumgehalt der Lösung wechselt zwischen 1 Alkaloid zu 4,5 bis 2,3 Jod. Ob diese Verbindungen als höhere Perjodide anzusehen sind, oder als Superjodide, denen sich Jod mechanisch beigemengt hat, lässt Verf. dahingestellt; durch Jodkalium lässt sich ihnen jedenfalls Jod entziehen. Was die Anwendung der Jodsilber-Jodkaliumlösung betrifft, so nimmt Verf. an, dass die abweichenden Ergebnisse von Scholtz nicht durch die lösende Einwirkung des Jodsilbers, sondern durch Bildung unlöslicher Doppelverbindungen des Alkaloidsalzes mit Jod- oder Chlorsilber hervorgerufen wurden.

Bezüglich der theoretischen Unterlagen der Reaktion, d. h. der Zwischenbildung von Wasserstoffsuperoxyd, giebt Verf. das Vorliegen einer unrichtigen Hypothese seinerseits zu, bestreitet aber jede Bedeutung dieser falschen Annahme für seine analytischen Ergebnisse. *C. Mai.*

M. Scholtz: Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst titrirter Jodlösung. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 278—280.

Eine Erwiderung auf vorstehende Arbeit. Verf. erklärt die Ausführung von Kippenberger betreffs der Verwendung einer anderen Jodkaliumlösung für nicht stichhaltig; er habe ebenso wie Kippenberger mit der üblichen $^1/_{20}$ N.-Jodlösung gearbeitet, die 6,35 g Jod und 10 g Jodkalium im Liter enthält. Auch könne ein verschiedener Jodkaliumgehalt der Lösungen und ein Einfluss dieser Verschiedenheit auf das analytische Ergebniss keineswegs erklären, weshalb die von Kippenberger ausgeführten Analysen bei sämmtlichen untersuchten Alkaloiden mit Ausnahme von Brucin stimmende Zahlen gaben, da der Jodkaliumgehalt, den die Jodlösung besitzen muss, damit auf 1 Molekül Alkaloid 3 Atome Jod verbraucht werden, für jedes Alkaloid verschieden sein und ausserdem bei einem Wechsel der Mengenverhältnisse zwischen Alkaloid und zugesetzter Jodlösung ebenfalls wechseln muss.

Bezüglich der Titration nach Zusatz von Jodsilber-Jodkaliumlösung glaubt Verf., dass die Frage, ob die Abweichungen seiner Ergebnisse von den theoretischen Werthen durch die Löslichkeit der Superjodide in der Jodsilber-Jodkaliumlösung, oder durch die Bildung von Doppelsalzen veranlasst würden, für die Beurtheilung derBrauchbarkeit der Methode von geringem Einfluss sind. Jedenfalls sei erwiesen, dass der Jodverbrauch von vier verschiedenen Faktoren abhängig ist, nämlich von der Menge des Alkaloides, von der Menge der Jodlösung, von der Menge der Jodsilber-Jodkaliumlösung und von der Dauer der Einwirkung, wodurch die Unbrauchbarkeit der Methode erwiesen sei. *C. Mai.*

C. Kippenberger: Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide mittelst Jodlösung. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 280—287.

Als Entgegnung auf vorstehende Ausführungen von Scholtz fasst Verf. die Ergebnisse seiner Untersuchungen dahin zusammen:

a) dass bei der Einwirkung von Jodlösung auf die Alkaloidsalze der von anderen Chemikern früher angenommene und bei den Analysen berechnete Werth von 2 Jod für 1 Mol. Alkaloidsalz fast bei allen Alkaloiden nicht zu erreichen sein wird, da je nach dem Jodkaliumgehalt der Jodlösung der Verbrauch an Jod schwankt zwischen rund 2,5 bis 4,0 Jod an Stelle von 2 Jod, und dass dementsprechend die quantitative Bestimmung der Alkaloide mit Jodlösung nur so geschehen kann, dass man die Jodlösung gegen die den Versuchsbedingungen entsprechende, frisch bereitete Alkaloidlösung einstellt;

b) dass sich die verschiedenen Jodsalze in ihrer Wirkung bei dieser Reaktion verschieden verhalten, was sich durch Dissociationsvorgänge erklärt;

c) dass der Einfluss von viel überschüssiger Jodlösung im wesentlichen Mehrverbrauch an Jod zum Ausdruck kommt;

d) dass die Wahl der Säure und ihre Menge eine bemerkenswerthe Veränderung im Verbrauche an Jod zur Folge hat.

Die Versuche von Scholtz haben ergeben, dass bei Anwendung von Jodlösung verschiedenartige Mengen an Jod verbraucht werden, je nachdem der Ueberschuss an Jodlösung mehr oder weniger gross gewählt ist. Verf. glaubt, dass dieser Befund von Scholtz mit seinen oben unter c mitgetheilten Ergebnissen zusammenfällt. Er stellt weiter eine auf einen Druckfehler zurückzuführende Differenz mit den Ergebnissen von Scholtz richtig, und hält im Uebrigen seine früheren Ausführungen aufrecht.

C. Mai.

O. Linde: Die maassanalytische Bestimmung der Alkaloide. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 172—185.

Verf. giebt eine geschichtliche Uebersicht der bisher bekannten Alkaloid-Titrationsverfahren und unterzieht sie einer kritischen Besprechung. Er erwähnt die Methoden von Th. Schlösing 1847, L. Kieffer 1857, A. Glénard und A. Guilliermond 1860, R. Wagner 1861, F. F. Mayer 1862, H. Beckurts, E. Dieterich, Schweissinger, A. Christensen aus den achtziger Jahren. Zwei Modifikationen der jodometrischen Alkaloidbestimmung wurden in den letzten Jahren von C. Kippenberger, sowie von Gordin und Prescott veröffentlicht, die beide nach Ansicht des Verf. von sehr zweifelhaftem Werthe sind.

Bei dem Verfahren von F. F. Mayer musste der Wirkungswerth der benutzten Kaliumquecksilberjodidlösung bei den einzelnen Alkaloiden durch Versuche festgestellt werden. Die Ergebnisse weichen aber oft von den berechneten Werthen erheblich ab, da sie vielfach von der Koncentration und der mehr oder weniger stark saueren oder neutralen Reaktion der betreffenden Lösung abhängig sind. Auch bietet die Erkennung des Endpunktes Schwierigkeiten. Den Vorschlag von C. Kippenberger, den Endpunkt durch Tüpfelung mit Schwefelammonium auf Filtrirpapier zu bestimmen, hält Verf. für unzweckmässig, weil damit ein nicht unwesentlicher Materialverlust verbunden, sowie die Reaktion zwischen Schwefelammonium und Quecksilberlösung nicht empfindlich genug sei, um eine Korrektur überflüssig zu machen. In Fällen, wo Quecksilberlösung im Ueberschuss zu verwenden ist, ist die Schwefelammoniumtüpfelung natürlich ausgeschlossen. Da die Alkaloidquecksilberjodide in Wasser nicht ganz unlöslich

sind, ist nach Zinoffsky beim Titriren eine entsprechende Korrektur anzubringen, wofür Beispiele für die einzelnen Alkaloide angeführt werden. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass die Methode zu unsicher und daher zu verlassen sei.

Die Fällung der Alkaloide mit Phosphormolybdänsäurelösung, die zuerst von Sonnenschein angegeben und von Anderen empfohlen wurde, besitzt dieselben Mängel, wie das Verfahren von F. F. Mayer; beide hält Verf. für unbrauchbar. Das Verfahren von C. Kippenberger, das auf der Fällung der Alkaloide durch Quecksilberchlorid beruht, hat vor den anderen Fällungsmethoden nichts voraus und kann, wie jene, nur theoretisches Interesse beanspruchen. *C. Mai.*

O. Linde: Ueber einige neuere Alkaloidbestimmungsmethoden. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 392—408.

Auf Grund zahlreicher Vergleichsversuche werden die Methoden von C. C. Keller, H. Ekroos und J. Katz einer kritischen Besprechung unterzogen. Nach Ansicht des Verf.'s ist das wichtigste Erforderniss einer Alkaloidbestimmungsmethode, die Anspruch auf Genauigkeit erhebt, dass die Alkaloide der betreffenden Droge entweder vollständig entzogen werden, oder dass das angewandte Lösungsmittel sie in dem gleichen Verhältniss gelöst enthält, gleichgiltig, ob sich die Lösung innerhalb oder ausserhalb der Droge befindet. Bei der Keller'schen Methode findet sich aber innerhalb des Drogenpulvers, bezw. innerhalb der Zellen, eine koncentrirtere Alkaloidlösung, als wie ausserhalb deren. Es werden daher weder feingepulverte Chinarinde, noch grobgepulverte Strychnossamen genügend ausgezogen. Der zweite bedenkliche Punkt liegt in der Annahme Keller's, dass beim Abgiessen von 100 g Alkaloidlösung von 12 g Drogenpulver, 120 g Aether etc. und entsprechenden Mengen Ammoniak, diese Menge Flüssigkeit 10 g der Droge entspreche. Dies trifft aber nur dann zu, wenn das Gewicht des Aethers etc. nach Extraktion der Droge wiederum 120 g beträgt, was höchst unwahrscheinlich ist. Als weiteren Mangel der Methode betrachtet Verf. den starken Verbrauch an Aether, die Umständlichkeit des öfteren Ausschüttelns, sowie die Verluste beim Abmessen des Aethers bezw. Chloroformäthers.

Bei der Methode von Ekroos, die als vereinfachtes Keller'sches Verfahren zu betrachten ist, wird als Lösungsmittel Chloroformäther und als Alkali Natronlauge verwendet. Letztere macht indessen aus den in Betracht kommenden Drogen Ammoniak frei, welches in die Ausschüttelungsflüssigkeit übergeht und Fehler verursacht. Ebenso entstehen Fehler durch Verseifung der in den Drogen enthaltenen Fette und deren Uebergang in das Lösungsmittel.

Bei dem Verfahren von J. Katz (Arch. Pharm. 1898, **236**, 81) wird zum Freimachen der Alkaloide Sodalösung verwendet; diese entwickelt ebenfalls aus Ammoniumsalzen Ammoniak und wirkt auf Aminverbindungen wie Natronlauge. Dagegen ist die Gefahr, dass Fett bezw. Seifen in das Lösungsmittel übergehen, bei diesem Verfahren gering.

Bezüglich der allgemeinen Frage, ob es zweckmässiger ist, die auf irgend eine Art erhaltenen Alkaloide zu titriren, zu wägen oder beides zu vereinigen, ist Verf. der Meinung, dass man, wenigstens was die beständigen, nicht flüchtigen Alkaloide betrifft, erst wägen und dann titriren soll. Beim Eindampfen der ätherischen Lösungen und Trocknen erhält man die Alkaloide in annähernd reiner Form; Ammoniak etc. wird dabei entfernt. Titrirt man alsdann den gewogenen und wieder gelösten Rückstand, so wird man ein nur wenig geringeres Ergebniss erhalten, das im Allgemeinen als das richtigere anzunehmen ist. *C. Mai.*

Mecke: Ein neues Reagens auf Alkaloide. Nachweis von Opium. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 350—354.

Eine Lösung von seleniger Säure in koncentrirter Schwefelsäure (0,5 : 100) wurde als empfindliches Reagens gegen mehrere Alkaloide erkannt, das folgende Erscheinungen zeigt:

Alkaloide	In der Kälte	Beim Erhitzen
Aconitin	fast farblos, gelblich	hellbraun-violett
Apomorphin	dunkelblau-violett	allmählich dunkelbraun
Atropin	farblos	fast farblos
Brucin	gelbroth	citronengelb
Chinin	farblos	hellbraun
Cocaïn	farblos	rosagelb
Codeïn	von Blau schnell in Smaragdgrün, später in ein anhaltendes Oliv übergehend	stahlblau, dann braun
Coffeïn	farblos	farblos
Colchicin	intensiv citronengelb	gelblich-braun
Coniin	farblos	farblos
Delphinin	tief rothbraun	braun
Digitalin	gelb, sofort in Digitalisroth übergehend, allmählich verblassend	blauviolett, dann braun
Morphin	kurze Zeit blau, dann intensiv und bleibend blaugrün bis olivgrün	braun
Narceïn	schwach grünlich-gelb, dann violett	dunkelviolett
Narkotin	grünlich-stahlblau, später kirschroth	kirschroth
Nikotin	gelblich	gelblich
Papaverin	grünlich-dunkelstahlblau, dann tief violett	intensiv dunkelviolett
Physostigmin	bräunlich-gelb	schwach braunroth
Pikrotoxin	fast farblos	gelblich-braun
Solanin	röthlich-gelb	grau-braun
Strychnin	farblos	farblos
Thebaïn	tief orange, allmählich verblassend	dunkelbraun
Veratrin	citronengelb, später olivgrün	bräunlich-violett.

Das Reagens ist besonders empfindlich zum Nachweis der Opiumalkaloide. Durch die Morphin- und Codeïnreaktion kann Opium noch dann nachgewiesen werden, wenn dies mit anderen Reagentien wegen zu geringer oder verunreinigter Substanz nicht mehr möglich ist. Das Reagens färbt noch 0,005 mg Morphin und Codeïn deutlich grün. Die Färbung des letzteren ist für den Nachweis des Opiums besonders von Wichtigkeit, weil die bekannten Reaktionen auf Codeïn bedeutend weniger empfindlich sind als die des Morphins. Auch für Papaverin ist das Reagens sehr empfindlich; 0,1 mg giebt mit 10 Tropfen des Reagenses noch eine Lösung, die einer koncentrirten Methylviolettlösung gleicht. Bei Apomorphin liegt die Grenze für die Reaktion bei etwa 0,005 mg. Der Hauptvorzug des Reagenses liegt darin, dass die damit erzeugten Färbungen auch bei verunreinigten Alkaloiden, wie sie in der Praxis meist erhalten werden, sichtbar sind. Mischt man z. B. 1 ccm des Reagenses mit einem Tropfen Opiumtinktur, so entsteht eine intensiv rein grüne Lösung.

Bei Versuchen des Opium-Nachweises nach dem Küster'schen Gypsverfahren konnte Verf. die Angaben von Küster nicht bestätigen, indem die Opiumbasen theilweise schon aus der saueren Gypsmasse in Aether übergingen. Auch die Angabe

Küster's, dass in dem Verdunstungsrückstande des saueren Aetherauszuges der Gypsmasse ohne weitere Reinigung Narkotin nachweisbar sein soll, erwies sich als unzutreffend; der Aetherrückstand des saueren Gypsauszuges bestand stets aus einer zähen, dunkelbraunen Masse. Vortheilhaft erscheint es Verf., das Verfahren zur Beseitigung lästiger Extraktivstoffe zu benutzen, indem man die Gypsmasse gleich alkalisch macht, im Soxhlet-Apparat auszieht, mit warmem Chloroform nachwäscht, Aether- und Chloroformrückstand in weinsauerem Wasser löst, filtrirt und dann in üblicher Weise ausschüttelt. *C. Mai.*

E. Falières: Neues Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der Alkaloide. — Compt. rend. 1899, **129**, 110—111.

Da die Beobachtung eines Farbenumschlages mit den gebräuchlichen Indikatoren manchmal Schwierigkeiten macht und durch die Farbe der betreffenden Lösung beeinflusst wird, benutzt Verf. zur scharfen Erkennung des Endpunktes der Reaktion das Entstehen einer Trübung bei der Titration mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung. Diese wird hergestellt durch Lösen von 10 g Kupfersulfat in etwa 500 ccm Wasser, Zugabe von so viel Ammoniak unter Umschütteln, bis der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst ist, und Auffüllen auf 1 l. Die filtrirte Lösung wird gegen $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure eingestellt.

Zur Titration löst man 0,10 g des betr. Alkaloides in 20 ccm $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure in einem engen Cylinder, der auf schwarzem Untergrund steht, und fügt so viel von obiger Kupferlösung zu, bis eine bleibende Trübung entsteht. Die verbrauchte Menge Kupferlösung entspricht der freien, vom Alkaloid nicht gebundenen Menge Säure, die von den benutzten 20 ccm in Abzug zu bringen ist.

Das Verfahren ist auch für unreine Alkaloide anwendbar. Zur Bestimmung des Gesammtalkaloidgehaltes der Chinarinden z. B. genügt der erste Auszug, da die Verunreinigungen keinen Einfluss auf die Reaktion haben. *C. Mai.*

E. Schaer: Bemerkungen über die Anwendung von Chloralhydrat bei Alkaloid-Bestimmungen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 469—472.

Wässerige Chloralhydratlösung ist die einzige Flüssigkeit, die nicht nur die freien Pflanzenbasen, sondern auch deren Salze mit gleich grosser Leichtigkeit ohne Veränderung löst. Verf. empfiehlt die Verwendung von Chloralhydratlösung besonders in den Fällen, wo die Extraktion von Alkaloiden oder Glykosiden durch gleichzeitiges Vorhandensein gewisser Sekrete, wie Harz und Gummiharz, erschwert wird, und wo man aus bestimmten Gründen das Ausziehen mit Alkohol vermeiden will. Aus der Chlorallösung, die entweder das natürliche Alkaloidsalz der Droge, oder ein anderes durch Zusatz einer bestimmten Säure gebildetes Alkaloidsalz neben grösseren Mengen Harz, Pflanzengummi oder Stärke enthält, lässt sich wenigstens ein Theil des ersteren durch Wasserzusatz und ein Theil der letzteren durch Alkoholzusatz ausfällen. In den Fällen, wo die Pflanzenbasen durch reichliche Mengen Fett oder Pflanzenwachs eingehüllt werden, empfiehlt sich die Verwendung weingeistiger Chloralalkoholatlösung. Bei Gegenwart kautschuk- oder guttaperchaartiger Stoffe würde die Behandlung mit Chloralhydratlösung dagegen keinen Vortheil bieten, da diese Stoffe sowohl von wässerigem Chloralhydrat, wie auch von Chloralalkoholat nicht angegriffen werden. Wie R. Mauch gezeigt hat, können die in Chloralhydratlösung übergegangenen freien Pflanzenbasen beim Erwärmen der Lösung zur Abspaltung von Chloroform und zur

Bildung von ameisensaurem Alkaloid Veranlassung geben, während dies bei der Chlorallösung von Alkaloidsalzen nicht der Fall ist. *C. Mai.*

Russwurm: Quantitative Bestimmung von Chloralhydrat und Morphin bei Leichenuntersuchungen. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 543—544.

Gelegentlich der Untersuchung von Leichentheilen machte sich bei der quantitativen Bestimmung von Chloralhydrat, die in einem gewogenen Theile des Mageninhaltes ausgeführt wurde, dessen Schwerflüchtigkeit bei der Destillation mit Wasserdampf bemerkbar, was in der Litteratur bisher nicht genügend berücksichtigt worden ist. Nachdem etwa 100 ccm aus dem saueren Mageninhalt überdestillirt waren, enthielt der Destillationsrückstand noch erhebliche Mengen Chloralhydrat; nachdem alkalisch gemacht worden war, gingen reichliche Mengen Chloroform über. Es ist daher in solchen Fällen nöthig, um allzugrosse Destillatmengen zu vermeiden, auch alkalisch zu destilliren. Die vereinigten Chloral- und Chloroformdestillate wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem aliquoten Theil davon nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge das Chlor mit $^1/_{10}$ N.-Silberlösung titrirt.

Bei der Bestimmung des Morphins in der üblichen Weise: Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit Amylalkohol, Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform, erhält man das Morphin beim Verdampfen des Chloroformauszuges stets in amorpher Form. Beim Wägen dieses amorphen Rückstandes ist es unsicher, ob thatsächlich reines Morphin vorliegt. Da ein Umkrystallisiren wegen der damit verbundenen Verluste nicht zulässig ist, schlägt Verf. vor, die Chloroformlösung in einem gewogenen Becherglase auf wenige Kubikcentimeter zu verdampfen, nach dem Erkalten 50 g Petroläther zuzufügen und die Mischung 24 Stunden bedeckt bei Seite zu stellen. Durch den Petroläther, worin das Morphin unlöslich ist, wird bei geringen Morphinmengen eine Trübung, bei grösseren Mengen ein flockiger, voluminöser Niederschlag erzeugt: in beiden Fällen erhält man beim Stehenlassen gut ausgebildete Krystalle, von denen die Mutterlauge leicht abgegossen werden kann. Die letzten Reste werden durch Verdunstenlassen an der Luft und Erwärmen im Trockenschrank auf 80—90° entfernt und der krystallisirte Rückstand gewogen. Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen gut stimmende Zahlen. *C. Mai.*

J. Katz: Ueber die quantitative Bestimmung des Santonins. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 245—256.

Da die bisher benutzten Methoden zur Santoninbestimmung von Dragendorff, Flückiger und Ehlinger, sowie von Thaeter in keiner Weise ihrer Aufgabe genügen, war Verf. bemüht, ein neues Verfahren aufzustellen. Er verfährt in folgender Weise. 10 g grobgepulverte Flores Cinae werden im Soxhlet-Apparat 2 Stunden mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Es hinterbleiben 1,5—2 g eines dunkelgrünen harzigen Extraktes, das mit einer Lösung von 5 g krystallisirtem Barythydrat in 100 ccm Wasser $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht wird. Nach dem Erkalten sättigt man die unfiltrirte Flüssigkeit mit Kohlensäure bis zur sauer Reaktion. Darauf wird ohne Verzug filtrirt, am besten auf einem Saugfilter, der Rü stand zweimal mit je 20 ccm Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf dem Was bade auf ungefähr 20 ccm eingeengt. Nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsä (12,5 % HCl) lässt man noch 2 Minuten auf dem Wasserbad stehen und giesst sauere Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Die in der Scl

zurückbleibenden Santoninkrystalle löst man in 20 ccm Chloroform, bringt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt gut durch. Nach dem Absetzen filtrirt man die Chloroformlösung durch ein mit Chloroform befeuchtetes Filter und wäscht Schale, Scheidetrichter und Filter zweimal mit je 20 ccm Chloroform nach. Das Chloroform wird abdestillirt, der Rückstand mit 50 ccm Alkohol 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht, in ein gewogenes Kölbchen heiss abfiltrirt, Kolben und Filter zweimal mit je 10 ccm kochendem Alkohol von 15 % nachgewaschen, das Kölbchen mit einem Uhrglas bedeckt und 24 Stunden in der Kälte bei Seite gestellt. Darauf wird Kölbchen sammt Inhalt gewogen, durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser ohne Rücksicht darauf, dass das Filtrat von feinen Harztröpfchen milchig getrübt ist, abfiltrirt und Kölbchen und Filter mit 10 ccm Alkohol von 15 % ausgewaschen. Darauf trocknet man das Filter im Kölbchen und wägt. Zu dem so gefundenen, krystallisirten, schwach gelblich gefärbten Santonin ist noch als Korrektur das im Alkohol gelöst gebliebene Santonin zu addiren, und zwar sind für je 10 g Filtrat 0,006 g Santonin in Rechnung zu bringen.

Aehnlich würde eine quantitative Bestimmung des Santonins in toxikologischen Fällen zu geschehen haben. Man zieht die betreffende Masse mit Chloroform aus, eventuell nach dem Ansäuern mit Salzsäure und behandelt den Chloroformauszug wie oben mit Barytwasser.

Bei den aus Zuckerschaummasse hergestellten Zeltchen lässt sich das Santonin durch einfaches Ausziehen des gepulverten Präparates mit Chloroform in genügender Reinheit isoliren. Bei Santoninchokoladepastillen kocht man drei bis vier einzeln genau gewogene Pastillen mit 5 g Barythydrat und 100 ccm Wasser 1/4 Stunde am Rückflusskühler und sättigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kohlensäure. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft das bräunliche Filtrat auf etwa 10 ccm ein. Nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsäure in der Wärme lässt sich das Santonin durch dreimaliges Ausschütteln mit Chloroform in nahezu vollkommener Reinheit gewinnen, sodass man die Chloroformlösung nur zu verdampfen und die letzten Reste des Chloroforms unter Zusatz von einigen Kubikcentimetern Aether wegzukochen braucht, um nahezu farblose Santoninkrystalle zu erhalten, die direkt gewogen werden. Sollte dennoch eine Verunreinigung mit Spuren Fettsäuren stattgefunden haben, so kann man die Santoninkrystalle hiervon durch einmaliges Aufkochen mit 10—20 ccm Petroläther und nachfolgendes Filtriren nach dem Erkalten befreien, da Santonin in kaltem Petroläther fast unlöslich ist. *C. Mai.*

C. Strzyzowski: Kritische Untersuchungen zur Mikrochemie krystallisirter Hämatin-Verbindungen nebst einem Beitrage zum Blutnachweise. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 2, 305—308 und 333—335.

Verf. giebt zunächst eine geschichtliche Uebersicht der Arbeiten, die sich mit dem Blutnachweise beschäftigen, stellt dann auf Grund zahlreicher Versuche verschiedene Irrthümer fest, die sich bei manchen Autoren mikrochemischer Blutnachweisungsmethoden eingeschlichen haben, und macht selbst Vorschläge für den Blutnachweis auf mikrochemischem Wege, wodurch eine bedeutende Vereinfachung und Erleichterung auf diesem Gebiete erzielt wird.

Zu seinen Kontrolversuchen benutzte Verf. chlorfreies Blut, das in folgender Weise dargestellt wurde. 10 ccm frisches, defibrinirtes Rinderblut wurden nach und nach unter kräftigem Schütteln mit 90 ccm Alkohol (90 %) versetzt, nach 24-stündigem

Stehen das Blutgerinnsel abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, nach Vertreiben des Alkohols bei 30° mit 50 ccm warmen Wassers im Mörser zerrieben, nach 6-stündigem Stehen der wässerige Antheil abgegossen, der Rückstand wiederholt mit 50 ccm warmen Wassers verrieben, nochmals 6 Stunden bei Seite gestellt, schliesslich auf einem Filter mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 30° zu Pulver zerrieben. Das so gewonnene Hämoglobin war frei von Salzen, Cholesterin und Fett und gab mit Essigsäure oder Ameisensäure allein unter keiner Bedingung die Häminkrystalle.

Insbesondere wurden die Arbeiten von Axenfeld und von C. B. Niederstadt nachgeprüft. Ersterer will mit Salzsäure oder Salpetersäure und Blut charakteristische Krystalle erhalten haben, die nach Ansicht des Verf. lediglich Chloride oder Nitrate waren. Niederstadt führt den Blutnachweis durch Behandeln der betr. Flecken etc. mit Kalilauge, Eindunsten mit Ammoniumsulfid und Essigsäure, wobei braune „Hämidinkrystalle" erhalten werden sollen. Verf. hat nun nachgewiesen, dass letztere Krystalle lediglich aus Schwefel bestehen; er kommt zu dem Schlusse, dass sowohl Niederstadt's Hämidinkrystalle, wie Axenfeld's Blutkrystalle nicht existiren und protestirt lebhaft gegen die Leichtfertigkeit, mit der solche Angaben auf einem derart verantwortungsreichen Gebiete gemacht werden.

In Fällen, wo es sich um den Nachweis minimaler Blutspuren handelt, verfährt Verf. in folgender Weise:

Mit Hilfe eines Diamanten werden die zu grossen Deckgläschen geviertheilt, um die Durchsuchungsfläche zu verkleinern und die Aufsuchung der Blutkrystalle, die sich gern an den Rändern der Deckgläschen gruppiren, zu erleichtern. Man bringt das fragliche Objekt auf den Objektträger, zerdrückt es, wenn nöthig, und weicht es mit einem Tropfen Jodnatriumlösung 1:500 auf. Nach dem Verdunsten in der Wärme wird mit dem Deckgläschen bedeckt, ein Tropfen Eisessig auf dessen Rand gebracht, der sich sogleich zwischen Objektträger und Deckgläschen ausbreitet, und auf dem Ring eines kleinen Stativs über einem sehr kleinen, kaum sichtbaren Flämmchen erhitzt, bis der Eisessig zu kochen beginnt, was an der Bildung kleiner Bläschen erkennbar ist, worauf das Flämmchen sofort entfernt und das Präparat unter das Mikroskop gebracht wird. Auf diese Weise konnte Verf. noch Blutspuren nachweisen, die 0,000025 g frischen Blutes entsprachen und die als untere Grenze der Blutnachweisbarkeit auf mikrochemischem Wege zu betrachten sind.

Später fand Verf., dass es zweckmässiger ist, an Stelle der Jodnatriumlösung und des Eisessigs nur eine Flüssigkeit, nämlich Essigsäure, die mit 1,5—2 Volumprocent Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,5) vermischt ist, zu verwenden. Erstens wird dadurch der Blutnachweis vereinfacht, und zweitens kommt es dabei niemals zu unter dem Mikroskop sichtbaren Salzabscheidungen. Die damit erhaltenen Hämatinkrystalle sind gross, gut ausgebildet und von fast schwarzer Färbung. Man bringt das trockene fragliche Blut auf einen Objektträger, bedeckt, bringt mit einem Kapillarröhrchen zwischen Deckglas und Objektträger etwas von dem Reagens, kocht ein- bis dreimal unter Ersetzung des Verdampfungsverlustes und bringt unter das Mikroskop. Versagt die Jodwasserstoff-Essigsäure, was bei Blutanwesenheit selbst in Gegenwart von Rost kaum jemals vorkommen dürfte, so kann für den gerichtlichen Blutnachweis noch das folgende Schwefelsäure-Glycerin-Reagens angewandt werden. Zu 10 ccm Glycerin (1,26) werden 2—3 Tropfen Schwefelsäure (1,845) zugesetzt. Ganz wenig davon, $^1/_4$ bis $^1/_2$ Tropfen, auf ein Deckgläschen gebracht und mit der nassen Seite auf das auf dem

Objektträger liegende und zerkleinerte Blutobjekt gelegt, lässt, nach 8—12 Sekunden langem Kochen, unter dem Mikroskop bei womöglich 400-facher Vergrösserung (am besten Immersion) kleine, dunkele Krystallnadeln von Hämatinsulfat auftreten, die, besonders an der Peripherie der Bluttrümmer, isolirt oder zu Gruppen vereinigt massenhaft erscheinen. *C. Mai.*

Butter, Speisefette und Oele.

V. Henriques und **C. Hansen**: Untersuchungen über die Fettbildung im Organismus bei intensiver Fütterung mit Fett. — 44. Beretning fra den Kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Laboratorium for landökonomiske Forsög. Kjöbnhavn 1899. A. Bang. 36 Seiten.

Nach Besprechung der einschlägigen Litteratur berichten die Verff. über die eigenen Versuche.

1. Versuche über den Uebergang von Futterfett in Körperfett. Zu den Versuchen dienten zwei 3 Monate alte Ferkel, die während der Versuchszeit (1. Oct. 1897 bis 17. März 1898) folgende Futtermischung erhielten:

Zeit	Schwein I	Schwein II
1. Oct. bis 15. Oct.	125 g Kokosöl + 725 g Gerstenschrot	125 g Leinöl + 1000 g Gerstenschrot
16. - - 15. Nov.	200 - - + 1225 - -	200 - - + 1500 - -
16. Nov. - 9. Dec.	250 - - + 1725 - -	250 - - + 2000 - -
10. Dec. - 2. Febr.	300 - Leinöl + 2000 - -	300 - Kokosöl + 2225 - -
3. Febr. - 17. März	400 - - + 2225 - -	400 - - + 2500 - -

Nach Injektion einer Kokaïnlösung unter die Haut wurde viermal ein Stückchen (5—10 g) aus dem Rücken ausgeschnitten. Nach Entfernung der Haut wurde das Fett geschmolzen und filtrirt; ausserdem wurde auch nach dem Schlachten der Thiere eine grössere Menge Fett erhalten. Die Ergebnisse der Untersuchung des Fettes waren folgende:

Zeit der Untersuchung	Schwein I		Schwein II	
	Jodzahl	Refraktometerzahl	Jodzahl	Refraktometerzahl
1. Oct.	70,3	60,5	70,9	60,8
10. Dec.	57,5	56,9	109,2	66,7
30. -	71,8	60,6	88,3	64,2
1. Febr.	92,8	64,2	83,8	62,2
17. März	100,3	65,4	69,7	59,8

Es ergiebt sich hieraus, dass beide Thiere beim Beginn des Versuches Fettgewebe hatten, welche in chemischer Hinsicht eine vollkommene Uebereinstimmung zeigten. Nach ca. 2 Monaten war das Fett des ersten Ferkels, welches mit Kokosöl gefüttert war, in der Weise verändert, dass es viel fester war, indem die Jodzahl auf 57,5 sank, während das Fett des zweiten Ferkels, welches Leinöl erhalten hatte, sehr weich war (fast gleich Gänsefett) und zugleich stark nach Leinöl roch. Die Jodzahl bei diesem Fette stieg bis zu der enormen Höhe von 109,2.

Nachdem das Futter bei den beiden Thieren am 10. December umgewechselt war, so dass das erste Ferkel Leinöl, das zweite dagegen Kokosöl erhielt, zeigte sich

auch eine entsprechende Veränderung in den Jodzahlen. Nach dem Schlachten war die Jodzahl beim ersten Ferkel 100,3, beim zweiten 69,7.

Obschon diese Zahlen ein Beweis für das Vorhandensein von Leinöl in dem neugebildeten Fette sind, haben ausserdem die Verff. reichliche Mengen der Oxysäure, der Linolsäure — der Sativinsäure — aus dem Fettgewebe dargestellt, welches sie den geschlachteten Thieren entnahmen.

2. Untersuchungen über die Bildung des Milchfettes. Die Versuche der Verff. über den Einfluss einer intensiven Fettfütterung auf die chemische Zusammensetzung der Milch, besonders des Milchfettes, wurden an 2 Kühen ausgeführt, welche kurz vorher gekalbt hatten. Während der ganzen Versuchszeit wurden folgende Bestimmungen gemacht: a) die Milchmenge; b) der Fettgehalt der Milch; c) die chemische Zusammensetzung des Butterfettes. Kuh I erhielt als Grundfutter 12 kg Heu und 0,75 kg mit Benzin entfettetes Leinsamenmehl, während das Grundfutter für Kuh II 8 kg Heu, 1,25 kg Gerstenschrot und 0,75 kg entfettetes Leinsamenmehl war.

Nachdem die Thiere längere Zeit das Grundfutter erhalten hatten, bekamen sie einen Zusatz von Leinöl, welches den Thieren in Emulsion gereicht wurde. Sehr wichtig ist es, dass die Thiere das Oel in einer solchen Form bekommen, dass sie es als Tränke aufnehmen können. Die Menge des verwendeten Oeles war in der Regel 0,5 kg. Kuh II erhielt jedoch vom 14.—23. Januar 0,75 kg, vom 24.—26. Januar 1 kg und vom 27.—29. Januar wiederum 0,75 kg Oel.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind folgende:

a) Die Milchmenge steigt in den ersten 6—7 Tagen der Oelperiode, um darnach gleichmässig abzunehmen, wie dies mit dem Fortschritte der Laktation normal ist.

b) Der procentige Fettgehalt der Milch (nach Gottlieb bestimmt) steigt ebenso in den ersten 4—6 Tagen (bei einzelnen Versuchen bis um 1 %), nimmt nachher wieder gleichmässig ab und geht im Verlauf von 10—15 Tagen auf den normalen Gehalt zurück.

c) Die chemische Zusammensetzung des Milchfettes. Von jedem Melken wurde ca. 1 l Milch zur Absetzung des Rahmes hingestellt. Der an 5 Tagen gesammelte Rahm wurde vermischt und zu Butter gemacht. Von dem Butterfette wurden die Reichert-Meissl'sche Zahl, die Jodzahl und die Refraktometerzahl sowie der Schmelzpunkt bestimmt.

1. Die Reichert-Meissl'sche Zahl. Bei Kuh I betrug dieselbe in der Periode vor der Leinölfütterung 23,6 und 24,2; nachdem die Fütterung mit Leinöl begonnen hatte, fiel dieselbe stark, bis auf 16,4. Doch ist zu ersehen, dass dieses Fallen der Menge der flüchtigen Säuren nicht so schnell vor sich geht, wie dies bei dem Steigen der Milchmenge und des procentigen Fettgehaltes der Fall war; hier finden wir im Gegentheil die niedrigste Zahl für die flüchtigen Säuren nach Beendigung der Oelfütterung, nämlich in der Zeit vom 17. bis 20. Juli.

Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich bei Kuh II, indem die niedrigste Zahl für flüchtige Säuren — 12,5 — in die Zeit vom 30. Januar bis 3. Februar fällt. Bei dieser Kuh findet man immer niedrigere Zahlen, je weiter der Versuch fortschreitet, in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Schrodt und Henzold (Landw. Vers.-St. 1891, 38, 349) über die Menge der flüchtigen Säuren zu verschiedenen Zeiten der Laktation.

2. Die Jodzahl und die Refraktometerzahl. Als eine beständige Wirkung der Leinölfütterung zeigte sich eine sehr bedeutende und schnelle Steigerung der Jod-

zahlen (nach v. Hübl), nämlich durchschnittlich von 33 bis auf 58; ebenso schnell fällt wieder die Jodzahl, wenn die Oelfütterung aufhört.

Die Brechung des Butterfettes wurde (im Zeiss'schen Butterrefraktometer bei 25°) bestimmt. Die Jodzahl und die Refraktometerzahl gingen bei allen Versuchen genau parallel; die Leinölfütterung bewirkte eine Steigerung der Refraktometerzahlen von 50 bis 58.

3. Der Schmelzpunkt (nur bei Kuh II bestimmt). Es zeigte sich deutlich, dass der Schmelzpunkt des Butterfettes mit dem Zusatz von Leinöl zum Futter steigt (von 35,4° auf 38°) und fernerhin, dass die Steigerung schnell eintritt, ganz wie die Steigerung der Jodzahl.

Um zu erfahren, ob Leinöl im Butterfett nachgewiesen werden kann, benutzten die Verff. die Hazura'sche Methode (Herstellung der Oxysäuren der flüssigen Fettsäuren). Es zeigte sich, dass die Menge Leinölsäure, welche bei Leinölfütterung in die Milch übergeht, eine ganz verschwindende ist. Aus den gefundenen Zahlen für die Menge der Sativinsäure kann man mit Sicherheit schliessen, dass das Steigen der Jodzahl, welche bei der Leinölfütterung hervortrat, nicht von einem direkten Uebergang von Leinöl in die Milch herrührte.

Fragt man nun, wie das Fett in der Milch bei intensiver Fettfütterung gebildet wird, so kann man auf Grund der oben erwähnten Ergebnisse schliessen, dass ein unmittelbarer Uebergang des Nahrungsfettes in die Milch von untergeordneter Bedeutung ist, indem durch einen Zusatz von täglich 0,75 kg Leinöl zum Futter nur eine Spur von Leinölsäure in dem Butterfette gefunden wurde.

Was ferner die von Soxhlet aufgestellte Theorie der Bildung des Milchfettes angeht, wonach das Nahrungsfett sich im Körper absetzen soll, während das Körperfett in die Milch übergeht, so zeigen die Jodzahlen deutlich genug, dass diese Theorie falsch ist. Die Jodzahl des Rindertalges ist ja durchschnittlich 40, während die Verff. nach der Leinölfütterung eine Jodzahl für das Butterfett von etwa 58 fanden.

Um diese Verhältnisse weiter zu erforschen, haben die Verff. untersucht, wie sich die Zusammensetzung des Butterfettes verändert, wenn das Körperfett sicherlich in die Milch übergeht, nämlich bei ungenügender Ernährung.

Eine Kuh erhielt vom 14.—28. Januar 1898 ein normales Futter, welches aus 8 kg Heu + 0,75 kg entfettetem Leinsamenmehl + 0,75 kg Gerste bestand. Von 29. Januar bis 3. Februar erhielt die Kuh zum Futter einen Zusatz von 0,125 kg Vaselinöl, welches gegeben wurde, um die Möglichkeit zu untersuchen, wie weit sich dieses Oel in der Milch nachweisen lasse; es zeigte sich aber, dass dies nicht der Fall war. Indessen bewirkte der Zusatz des Oeles zum Futter, dass das Thier schnell mit dem Fressen aufhörte. Während dieser Inanition stieg die Jodzahl des Butterfettes stark, nämlich von 32,7 bis auf 46,7 in der Periode nach dem Aufhören mit der Vaselinfütterung. Vom 4.—13. Februar erhielt die Kuh Normalfutter, vom 14.—24. Februar nur 8 kg Heu, darauf 15 Tage lang nur 4 kg Heu, hierauf 15 Tage lang 12 kg Heu. Aus den Zahlen in der Tabelle geht hervor, dass die Hungerfütterung keine bedeutende Veränderung in der Menge der flüchtigen Säuren hervorruft (25—22), dagegen eine sehr bedeutende Steigerung der Jodzahl bewirkt (von 37,7 bis auf 44,6) zugleich mit einem recht starken Fallen des Schmelzpunktes des Butterfettes (von 34° bis auf 31,7°).

Wie sind diese Veränderungen in der Hungerperiode zu erklären? Wenn wir es hier wirklich mit einem Uebergang des Körperfettes in die Milch zu thun haben, so müssen wir entweder annehmen, dass besonders die flüssigen Theile des Fettgewebes

des Körpers (d. h. das Oleïn) als Fett in die Milch ausgeschieden werden, oder dass die festen Fettstoffe (Palmitin und Stearin) eine Umwandlung erfahren, ehe sie in die Milch übergehen. Welche von diesen Möglichkeiten die wahrscheinlichere ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, jedoch deuten verschiedene Umstände darauf hin, dass die erstere die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Aus Knöpfelmacher's Untersuchungen (Jahrbuch f. Kinderheilkunde **45**) geht nämlich hervor, dass die Menge des Oleïns im Fettgewebe von Kindern, welche in stark abgemagertem Zustande gestorben sind, viel geringer ist als die, welche sich sonst gewöhnlich im Fettgewebe wohlernährter Kinder findet.

Während des Hungerns ist also besonders die Oleïnmenge geschwunden. Diese Beobachtung scheint also darauf hinzudeuten, dass auch bei milchgebenden Thieren das Oleïn im Körperfett schneller schwindet, als das Palmitin und Stearin; wenn also dieses Oleïn in die Milch hinübergeführt wird, so wird das ein Steigen der Jodzahl und ein Fallen des Schmelzpunktes des Butterfettes bewirken. Man kann also nicht bezweifeln, dass der Einfluss der Leinölfütterung auf die Zusammensetzung des Butterfettes keineswegs einem einfachen Uebergang des Körperfettes in die Milch zuzuschreiben ist.

Eine viel annehmbarere Erklärung als die, welche Soxhlet gegeben hat, ist die folgende: Wenn eine grosse Menge Fett dem Organismus mit der Nahrung zugeführt wird, so scheidet sich dieses Fett, nachdem es in das Blut hinübergeführt worden ist, als Milchfett aus. Jedoch wird das zugeführte Fett beim Durchgang durch die Alveolen der Milchdrüse in der Weise verarbeitet, dass eine grosse Menge Oleïn und eine geringere Menge eines schwer schmelzbaren Fettstoffes (Stearin?) gebildet wird.

Enthält das aufgenommene Fett eine grössere Menge trocknender Oele, so werden diese, ehe sie in die Milch ausgeschieden werden, in nicht trocknende umgewandelt. *P. Sollied.*

N. Chercheffsky: Elektrischer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten und Wachsarten. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 597.

Der Apparat besteht aus einer Neusilberröhre, welche von einer Ebonithülle umgeben ist und diese ist wieder in eine Neusilberröhre eingeschoben. Dieses System ist an einem Metallarm befestigt, welcher längs einer stählernen Stützstange gleitet. In den mittels 2 oder 3 Trockenelementen gebildeten Stromkreis ist ein Läutewerk eingeschlossen. Das heraushängende Ende der Neusilberröhre wird in die zu prüfende Materie hineingetaucht und nach dem Erkalten und Festwerden in ein Quecksilberbad eingetaucht und dieses vorsichtig und allmählich erwärmt. Sobald die Masse schmilzt, stellt das Quecksilber die Verbindung zwischen den beiden Neusilberröhren her und setzt das mit denselben verbundene Läutewerk in Thätigkeit. Das Erhitzen des Quecksilberbades muss allmählich bewirkt werden, da sonst ein Uebersehen des Schmelzpunktes stattfinden könnte. *A. Hasterlik.*

E. Dowzard: Eine akustische Methode für die Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten und Wachsarten. — Chem. News 1899, **79**, 150; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 122.

Das schon mehrfach modificirte Verfahren, den Schmelzpunkt von Fetten oder Wachsarten durch Ertönenlassen einer elektrischen Glocke genau zu bestimmen, führt Verf. in einem eigenen Apparate aus, welcher sichere Resultate liefern soll. Die A-

ordnung des Apparates zeigt Verf. in 3 Abbildungen. In einen Anschütz'schen Schmelzapparat werden zwei Platindrähte eingeführt, welche am unteren Ende mit der zu untersuchenden Substanz überzogen sind und in Quecksilber eintauchen. Ueber dieses ist so viel Wasser gefüllt, dass die Quecksilberkugel des Thermometers bedeckt ist. Dieser Apparat kommt in eine Kochflasche, welche ebenfalls Wasser enthält, so dass die Niveaus im inneren und äusseren Gefässe gleich sind. Die Drähte werden mit der Batterie und elektrischen Glocke verbunden, und das Wasser wird allmählich erwärmt. Beim Ertönen der Glocke wird die Temperatur abgelesen. *A. Hasterlik.*

A. A. Shukoff: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 563—564.

Verf. beschreibt eine Methode, welche nicht nur zur Bestimmung des Talgtiters anwendbar ist, sondern auch zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur aller möglichen Körper. Der hierzu verwendete Apparat (Fig. 1) besteht aus einem 3 cm weiten und 11 cm hohen cylindrischen Gefäss, welches in ein anderes, 5 cm weites eingeschmolzen ist. Zwischen beiden Gefässen ist eine Crookes'sche Leere hergestellt, so dass das innere Gefäss vom sogenannten Dewar'schen Vakuummantel umschlossen ist. Die Bestimmung wird derart vorgenommen, dass das innere Gefäss mit der klar geschmolzenen Substanz beschickt wird, und mittels eines Korkstopfens ein in $^1/_5{}^0$ getheiltes Thermometer in der Mitte des Gefässes befestigt wird; etwa 5° oberhalb der erwarteten Erstarrungstemperatur fängt man an, den Apparat stark und regelmässig von unten nach oben zu schütteln und hört mit dem Schütteln erst auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Je nach der Substanz bleibt die Temperatur beim Erstarren längere Zeit konstant oder sie fängt an zu steigen und erreicht ein Maximum. Verf. giebt in einer Tabelle die gefundenen Erstarrungspunkte für eine Reihe von Körpern. Besonders von Interesse sind die Erstarrungspunkte niedrig schmelzender Fette, sowie von Gemischen der Oelsäure und Stearinsäure. *A. Hasterlik.*

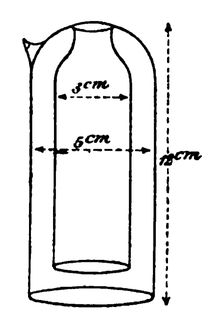


Fig. 1.

R. Henriques und H. Künne: Ueber Mkanifett und Oleodistearin. — Chem. Rev. Fett-, Harz-Ind. 1899, 6, 45—49.

Dieses Fett wurde seinerzeit auch von Heise untersucht; dieser zeigte, dass dem Fette in überwiegender Menge ein einheitlicher Körper zu Grunde liegt, den er als Oleodistearin anspricht, als ein gemischtes Glycerid, das am Glycerinrest zwei Stearinsäure- und einen Oelsäurerest besitzt. Hiermit wäre zum ersten Male die Existenz derartiger gemischter Glyceride in Naturprodukten mit Sicherheit erwiesen. Verff. haben nun die Angaben Heise's nachgeprüft und sie im Wesentlichen bestätigt gefunden; es ist ihnen ferner auch gelungen, das Oleodistearin und zwar annähernd quantitativ in seine Chlorjodverbindung überzuführen. Setzt man der Chloroformlösung des Glycerides nach mindestens 6-stündigem Stehen mit der Jodlösung allmählich Alkohol zu, so bildet sich ein feiner, aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag, der sich aus Aether-Alkohol leicht umkrystallisiren lässt und der durch die Analyse als Chlorjodoleodistearin erkannt wurde. Dieselbe Verbindung erhält man ebenso leicht, wenn man eine ätherische Lösung des Oleodistearins mit alkoholischer Chlorjodlösung stehen lässt. Die Chlorjodverbindung, welche in reichlicher Menge auskrystallisirt,

sieht dem Oleodistearin äusserlich täuschend ähnlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 44,5–45,5, die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt bei 41,5—42,5°. Das Produkt spaltet weder durch Kochen mit verdünnten Säuren, noch durch Liegen an der Luft Halogen ab. Auffallend ist sein Verhalten zu alkoholischem Alkali; es wird, natürlich unter Verseifung, zwar ein grosser Theil des Halogens abgespalten, jedoch durchaus nicht alles, und wiederholt man das Kochen mit neuen Alkalimengen, so tritt ein weiterer Halogenverlust nicht mehr ein. Versuche ergaben die unerklärte Thatsache, dass nahezu alles Jod, vom Chlor jedoch nur etwa ein Drittel, eliminirt wurden. Diese Erscheinung tritt ebensowohl in alkalischer wie saurer Lösung ein. Um das Halogen völlig zur Abspaltung zu bringen, kochten die Verff. mit Anilin oder Chinolin und gossen die dunkel gewordene Flüssigkeit in überschüssige verdünnte Säure; es schied sich sodann in etwas verschmiertem Zustande, aber frei von abgespaltenen Fettsäuren, ein halogenfreies Glycerid ab, welches man nach reinigender Krystallisation als Oleodistearin erkannte. Verff. versuchten, die Abspaltung des Halogens in Form von Jod- bezw. Chlorwasserstoff zu erreichen und kochten zu diesem Zwecke am Rückflusskühler mit alkoholischem Ammoniak, jedoch ohne Erfolg. Erhitzte man das Gemisch im Rohr auf 100°, so wurde zwar viel Chlor und Jod, doch bei Weitem nicht alles eliminirt. Hält man dagegen die Temperatur 3 Stunden auf 150°, so ist das entstehende Reaktionsprodukt halogenfrei. Als echtes Derivat der Oelsäure zeigt das Oleodistearin auch die Elaidinumlagerung, wenn auch nicht so leicht wie die Oelsäure selbst. Lässt man dasselbe mit verdünnten Mineralsäuren und Nitrit oder mit rauchender Salpetersäure stehen, so wird es überhaupt nicht verändert. Leitet man dagegen in das geschmolzene Glycerid die rothen Dämpfe aus Nitrit und Schwefelsäure und überlässt die Masse einige Zeit der Ruhe, so erhält man einen Krystallkuchen, der nach einmaligem Umkrystallisiren bei 61° schmilzt und als Elaidodistearin zu bezeichnen ist. Die von den Verff. mitgetheilten Versuche legen die Frage nahe, ob nicht gemischte Glyceride im Thier- und Pflanzenreiche weit mehr verbreitet sind, als man zur Zeit vermuthet und ob man in ihren Chlorjodadditionsprodukten nicht ein Mittel besitzt, um sie zu isoliren und in fester krystallisationsfähiger Form zu gewinnen. *A. Hasterlik.*

R. Heise: Ueber den Schmelzpunkt des Oleodistearins. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 91—93.

In einer früheren Mittheilung des Verf.'s über das Fett des ostafrikanischen Fettbaumes, Stearodendron Stuhlmannii Engl., wurde nachgewiesen, dass das Fett zum grössten Theil aus einem gemischten Glycerid bestehe, welches Verf. Oleodistearin genannt hatte, und welches in die bis dahin unbekannte Körperklasse der gemischten Glyceride gehört. Reines, aus Aetheralkohol krystallisirtes Oleodistearin schmilzt konstant bei 44—44,5°. Nach dem Umschmelzen zeigte es jedoch verschiedene Eigenschaften, je nachdem es schnell oder langsam zum Erstarren gebracht wurde, und zwar schmolz das langsam erstarrte Oleodistearin bei 37—38°, während durch schnelles Abkühlen eine Modifikation erhalten wurde, welche bei 27—28° schmolz. Wurde diese dann im Schmelzpunktröhrchen vorsichtig noch höher erwärmt, so erstarrte sie wieder und schmolz jetzt abermals bei 37—38°. Gelegentlich einer Arbeit über den gleichen Gegenstand konnten Henriques und Künne (vergl. das vorstehende Referat) die bei 27 bis 28° schmelzende Modifikation nicht erhalten. Dieser Umstand veranlasste Verf. zu einer Nachprüfung seiner Beobachtungen. Sie bestätigten die zuerst vom Verf. ge-

machten Angaben wiederum und lieferten den strikten Beweis, dass es sich hier um zwei beständige Krystallisationsformen handelt, wie sie z. B. beim Schwefel vorkommen. Auch mit dem Benzophenon besitzt das Oleodistearin in dieser Beziehung Aehnlichkeit. Sehr instruktiv für das Vorhandensein der beiden Modifikationen ist auch folgender Versuch: Auf eine Glasplatte breitet man einen Tropfen geschmolzenen Oleodistearins aus und lässt es langsam erstarren. Sodann legt man die Platte auf Eis und bringt in gleicher Weise einen zweiten Tropfen neben den ersten. Schon äusserlich unterscheiden sich beide durch Struktur und Oberflächenbeschaffenheit. Vom ungleichen Schmelzpunkt kann man sich durch gleichmässiges Erwärmen der Platte überzeugen. Gemischte Glyceride verschiedener Zusammensetzung sind auch in einer Anzahl anderer Fette und Oele enthalten, über welche Verf. demnächst Bericht zu geben verspricht. *A. Hasterlik.*

J. G. Annan: Apparat zur Verseifung von Fetten und Oelen. — Chem. News 1899, **79**, 51.

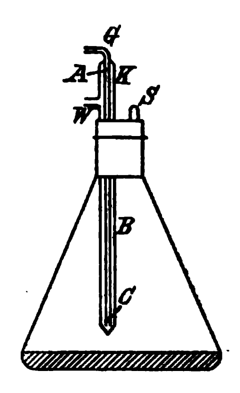


Fig. 2.

In einem Erlenmeier-Kolben ragt durch doppelt durchbohrten Kork ein Kühler A, dessen Zu- und Abflussöffnungen mit G, W und C bezeichnet sind. Das Rohr ist ca. 5 Zoll lang und 3/4 Zoll breit. Sobald die Luft im Kolben verdrängt ist, wird S geschlossen und der Kühler in Thätigkeit gesetzt. *A. Hasterlik.*

A. Zega und R. Majstorovic: Die Jodzahl der Fettsäuren. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 597.

Anlässlich einer Untersuchung von Maisöl fanden Verff. die Jodzahl der Fettsäuren bedeutend niedriger, als dies bei anderen Autoren der Fall war. Da die Differenz eine recht erhebliche war, Verff. fanden 90—93 gegenüber 110—120, wurde eine grössere Versuchsreihe unter wechselnden Bedingungen angesetzt. Zur Bestimmung der Jodzahl der Fettsäuren haben Verff. die bei der Bestimmung der Hehner'schen Zahl abgeschiedenen Fettsäuren benutzt. Die Versuche ergaben, dass die Jodzahlen der Fettsäuren mit der Länge des Stehens sowie mit der Höhe der Erhitzung beim Trocknen abnehmen. So fiel z. B. die Jodzahl der Fettsäuren des Maisöles innerhalb 8 Tage von 118,6 auf 102,3. Aus den Versuchen geht hervor, dass es wünschenswerth wäre, das Verfahren der Bestimmung der Jodzahl genau zu präcisiren, wodurch für die Schwankungen in den Angaben der Jodzahlen der Fettsäuren jedenfalls viel engere Grenzen gezogen würden. *A. Hasterlik.*

A. J. Nikitin: Zur Frage des Ranzigwerdens der Fette. — Dissertation St. Petersburg 1898; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 100.

Die Ergebnisse sind folgende: Thierische und pflanzliche Fette erleiden in Folge gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Licht eine Reihe von Veränderungen und werden ranzig. Sauerstoff ohne Licht und Licht ohne Sauerstoff rufen das Ranzigwerden nicht hervor. Der Grad des Ranzigwerdens der Fette unter Einfluss des Luftsauerstoffs und des Lichtes ist direkt proportional der Dauer der Einwirkung dieser Faktoren, der Temperatur, der Umgebung und der Stärke des Lichtes. Kochsalz ist im Stande, das Ranzigwerden in beträchtlicher Weise zu verhindern, Borsäure dagegen gar nicht. Das Ranzigwerden äussert sich in der Bildung von Säuren, sowohl freier

Säure als auch in geringerem Maasse von flüchtigen Säuren, nebenbei tritt auch die Zersetzung und Polymerisirung ungesättigter Säuren auf. Die Zersetzung der Fette ist direkt proportional dem Gehalt an ungesättigten Säuren und dem Grad der Veränderung beim Ranzigwerden und umgekehrt proportional den Temperaturschwankungen, bei welchen sich die Zersetzung vollzog. *A. Hasterlik.*

B. Martiny: Wassergehalt friesischer Butter. — Molkerei-Ztg. Berlin 1899, **9**, 411.

Eine Vereinigung von Genossenschaftsmolkereien der niederländischen Provinz Friesland hat begonnen, alljährlich vier Butterausstellungen abzuhalten. J. Mesdag, Molkereibeamter in Leuwarden, untersuchte alle ausgestellten Butterproben auf ihren Wassergehalt. Es gelangten 195 gesalzene Butterproben und 16 ungesalzene Butterproben zur Untersuchung. Bei ersteren war der mindeste Wassergehalt 9,84 %, der höchste 15,17 %, der mittlere 12,78 %, bei letzteren der mindeste Wassergehalt 13,05 %, der höchste 16,18 %, der mittlere 15,07 %. Aus den Untersuchungsresultaten geht überdies hervor, dass der Herbst- und Winterbutter derjenige höhere Wassergehalt belassen wird, den sie haben muss, wenn das Butterfett in Folge jahreszeitlicher Fütterung weniger weich und streichbar geworden ist. Welche Ursache der höhere Wassergehalt der ungesalzenen Butter hat, bleibt mangels erklärender Angaben eine offene Frage. *A. Hasterlik.*

J. J. L. van Rijn: Untersuchungen über die wechselnde Zusammensetzung der Butter. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 453.

Dieser recht lehrreichen Mittheilung ist Folgendes zu entnehmen. Die Sättigungszahl der flüchtigen Fettsäuren wurde gefunden zwischen 17 und 32, wobei zu bemerken ist, dass die grösste Anzahl der untersuchten Butterproben eine Sättigungszahl von 23—26 aufwiesen, während auch die Zahlen 20—21 und 22 sehr oft gefunden wurden. Von sämmtlichen (700) Butterproben gab genau die Hälfte die Zahl 25, also niedriger als die Mittelzahl, welche für die Zusammensetzung einer echten Butter angenommen wird. Sehr allgemein wird ferner angenommen, dass der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren mit dem Fortschreiten der Laktationsperiode sinkt. Aus den Versuchsresultaten ist dies auch ersichtlich, jedoch ist das Laktationsstadium nicht die alleinige Ursache. Wie die Versuche ergaben, findet immer eine Zunahme des Gehaltes der Butter an flüchtigen Fettsäuren statt, sobald die Kühe wieder in den Stall untergebracht sind, und zwar ist vornehmlich die Stallpflege und Stallwärme in erster Linie die Ursache dieser Erscheinung. *A. Hasterlik.*

Lydia Rabinowitsch: Weitere Untersuchungen zur Frage des Vorkommens von Tuberkelbacillen in der Marktbutter. — Deutsche med. Wochenschr. 1899, **25**, 5—6.

Von 15 Butterproben aus 14 Berliner Geschäften enthielten 2 lebende virulente Tuberkelbacillen, diese beiden Proben rührten aus demselben Geschäft her. Sämmtliche Buttersorten dieses Geschäfts wurden hierauf zu zwei verschiedenen Zeiten (im Juni und Juli) geprüft; 87,5 % der Proben enthielten virulente Tuberkelbacillen. Bei einer dritten Untersuchungsreihe (Oktober) erwiesen sich sämmtliche Butterproben dieses Geschäftes als virulente Tuberkelbacillen enthaltend. Dagegen waren sämmtliche Buttersorten eines anderen Geschäftes frei von Tuberkelbacillen. Die Butterproben, die Tuberkelbacillen enthielten, waren überhaupt reicher an Mikroorganismen als die übrigen. Die eine Butterhandlung brachte fast nur tuberkelbacillenhaltige Butter in den Handel; derartige Quellen sind aber vereinzelt. *K. Windisch.*

D. Martelli: Die Butter von Garfagnana. — Staz. sperim. Agr. Ital. 1899, 22, 5—14.

Verf. untersuchte 7 Butterproben von Garfagnana und fand folgende Schwankungszahlen: Spec. Gew. bei 100° (nach Ambühl) 0,8630—0,8690, Reichert-Meissl'sche Zahl 21,89—27,83 und Refraktion nach Zeiss bei 35°: 45,7—47,9.

Nach dem italienischen Gesetze vom 19. Juli 1894 ist die unterste festgesetzte Grenze für das spec. Gew. bei 100° bei reiner Butter 0,865. Butter mit Reichert-Meissl'schen Zahlen von 20—26 sind nach diesem Gesetze als verdächtig zu betrachten.

Bei der Prüfung nach Pennetier mittels des Polarisationsmikroskopes beobachtete Verf. kleine Körnchen und Flecken mit deutlicher polychromatischer Polarisation. Aehnliche Erscheinungen hat Verf. in vielen Naturbutterproben der Gegend beobachtet; sie scheinen durch die Molken selbst bedingt zu sein, da sie verschwinden, wenn die Molken entfernt werden. Verf. weist noch darauf hin, dass man bei der Beurtheilung der Proben die landwirthschaftlichen Verhältnisse sowie die Herstellungsart berücksichtigen muss. *G. Paris.*

C. A. Browne jr.: Ein Beitrag zur Chemie des Butterfettes. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, 21, 612—633.

Verf. veröffentlicht in dieser sehr umfangreichen Mittheilung die Resultate seiner an der Versuchsstation in Pennsylvanien ausgeführten Arbeiten. Die Mittheilung umfasst 3 Abschnitte: 1. die physikalischen und chemischen Konstanten des Butterfettes, 2. die chemische Zusammensetzung des Butterfettes, 3. die Chemie der Ranzidität des Butterfettes. Aus den sehr zahlreichen Untersuchungen sind die in nachstehender Tabelle wiedergegebenen Mittel- und Schwankungszahlen von Interesse.

Analytische Konstanten	Zahl der Proben	Schwankungen	Mittel
Spec. Gew. bei 15,5°	35	0,9050—0,9102	0,9073
Schmelzpunkt	35	31,6°—34,6°	33,2°
Säurezahl	5	0,20—0,66	0,50
Verseifungszahl	40	224,0—234,9	228,5
Aetherzahl	40	223,5—234,4	228,0
Jodzahl	40	29,36—37,0	33,35
Reichert'sche Zahl (2,5 g)	40	15,10—17,50	16,2
Reichert-Meissl'sche Zahl (5 g)	10	22,80—32,1	28,3
Unlösliche Säuren	10	86,03—88,84	87,65
Acetylzahl	5	3,5—4,8	4,1
Glycerin berechnet	40	12,24—12,79	12,46
- gefunden	10	12,30—12,70	12,45
Totalfettsäuren berechnet	40	94,72—94,94	94,85
Lösliche Fettsäuren berechnet	10	6,52—8,96	7,20
Spec. Gew. der unlöslichen Fettsäuren 20°	10	0,9106—0,9242	0,9162
Schmelzpunkt der - -	10	40,2°—42,7°	41,7°
Verseifungszahl der - -	10	212,5—217,0	214,5
Mittleres Molekulargewicht -	10	258,1—263,5	261,0
Spec. Gew. der löslichen Fettsäuren	2	0,9475—0,9483	0,9479
Verseifungszahl der - -	15	563,7—577,3	571,7
Mittleres Molekulargewicht -	15	97,17—99,52	98,12

A. Hasterlik.

A. Juckenack: Ueber die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 112—113.

Verf. giebt in der nachstehenden tabellarischen Uebersicht seine Untersuchungsresultate wieder, welche die Arbeiten von Henriques über das gleiche Thema in vollem Umfange bestätigen.

Gegenstand der Untersuchung	Refraktion des Fettes	Reichert-Meissl'sche Zahl	Mittleres Molekulargewicht der flüchtigen Fettsäuren	Mittleres Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren
Butterschmalz	— 0,5	27,2	94,76	260,32
-	± 0	23,1	94,32	259,41
-	— 0,7	23,1	95,22	263,17
-	+ 0,4	17,8	94,57	266,65
-	± 0	15,9	94,96	267,41
-	+ 2,4	17,3	94,77	269,39
Raffinirtes Rinderfett	+ 5,4	—	—	283,74
Margarine	+ 3.7	—	—	284,92
Oleomargarine	+ 2,0	—	—	279,16
Doppelt raffinirtes Rinderfett	+ 4,1	—	—	281,84
Rinderfett	+ 3,2	—	—	284,14
Sesamöl	—	—	—	285,13

A. Hasterlik.

G. Baumert: Ueber Butter bei Sesamfütterung und die amtliche Kennzeichnung der Margarine. — Zeitschr. f. Naturwissenschaften 1899, **71**, 425—434.

Verf. giebt eine Uebersicht über die, das obige Thema behandelnden Mittheilungen anderer Forscher und fasst seine Ansicht dahin zusammen, dass Sesamöl als Kennzeichnungsmittel für Margarine so lange beizubehalten ist, bis eine dazu geeignetere Substanz gefunden würde. Dagegen ist es nothwendig, dass die Baudouin'sche Reaktion z. B. durch Anwendung von Furfamid an Stelle von Furfurol verbessert, oder, falls dies nicht möglich ist, durch eine andere Reaktion, z. B. die von Soltsien, ersetzt wird. Azofarbstoffe und ähnliche Präparate zur direkten oder latenten Färbung sind nach wie vor, insonderheit als amtliche Kennzeichnungsmittel, grundsätzlich ausgeschlossen.

[Verf. ist nicht ganz richtig informirt, wenn er die Ansicht ausspricht, dass mit Azofarbstoffen gefärbte Butter zu beanstanden ist, nicht weil sie gefärbt ist, sondern weil sie Farbstoffe enthält, welche in anderen Zweigen der Nahrungs- und Genussmittelindustrie gesetzlich verboten sind, nämlich Theerfarben!? Ref.] *A. Hasterlik.*

M. Siegfeld: Latente Färbung und Butterfarbe. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 243.

Zu diesem Thema bringt Verf. folgende Mittheilungen. Bekanntlich geben ausser Sesamöl noch andere Körper mit dem Baudouin'schen Reagens rothe Farberscheinungen. Ein solcher Körper ist z. B. Kurkuma. Doch wird durch diesen eine etwaige Sesamreaktion, welche sehr beständig ist, nicht verdeckt oder in nennenswerther Weise gestört. Anders verhält es sich mit den Theerfarbstoffen. Die von diesen mit Salzsäure erzeugten Färbungen sind sehr beständig, intensiv und sehen der durch

Sesamöl, Furfurol und Salzsäure erzeugten häufig zum Verwechseln ähnlich, so dass eine Verdeckung der Sesamölreaktion durch etwa zur Butterfärbung verwendete Theerfarbstoffe möglich ist. Insbesondere kann der Fall dann eintreten, wenn nach Vorschrift die Butter mit einer Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 ausgewaschen wird, weil mit dieser Säure nicht alle Theerfarbstoffe vollkommen auswaschbar sind. Andererseits kann durch häufiges Behandeln mit Salzsäure die reagirende Substanz des Sesamöles vollständig ausgewaschen und so der Sesamölnachweis unmöglich werden. Und zwar ist dies um so bedenklicher, als diese färbende Substanz durch Behandeln mit Salzsäure leichter aus dem Oele zu entfernen ist als viele Theerfarbstoffe. Nicht weniger bedenklich ist ferner der notorische Gehalt vieler Butterfarben an Sesamöl. Man wird zwar einwenden, dass das Sesamöl, welches in Gestalt der Butterfarbe der Butter einverleibt wird, nur einen sehr geringen Procentsatz ausmacht. Dem gegenüber muss jedoch betont werden, dass das Sesamöl eine sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit zeigt. Während das eine bereits in einer Menge von 0,02 % einem Butterfette zugemischt eine deutliche Reaktion giebt, giebt ein anderes erst bei einem Zusatz von 0,5 % die gleiche Reaktion. Bekannt ist ferner die Thatsache, dass die Intensität der Reaktion mit dem Alter des Oeles abnimmt. Für die Butterproduktion und den reellen Butterhandel ist die latente Färbung mit Sesamöl kein Schutz, sondern eine Gefahr und wünscht Verf. ihre baldige Abschaffung. *A. Hasterlik.*

M. Cotton: Ein Mittel zum Nachweise von Margarine und Kokosnussbutter in der Butter. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6,] **9**, 505—506.

Verf. benutzt ein Reagens, welches folgendermaassen hergestellt wird: Man mischt 8 g basisches Wismuthnitrat mit 60 g Aetznatron, 4 g Seignettesalz und 95 g destillirtem Wasser, erhitzt auf 95° und fügt nach dem Erkalten 20 g Glycerin hinzu. Sodann nimmt man 3 Kolben von gleicher Grösse und bringt in diese je 10 g der Fette. Diese Kolben werden in Wasser von 32—35° eingestellt, bis Schmelzung des Inhaltes eingetreten ist; sodann bringt man 10 g des Reagens hinzu und stellt in ein siedendes Wasserbad, in welchem man sie 3 Minuten belässt.

Die Butter wird bei Anwesenheit fremder Fette schwarz, die Kokosbutter ändert sich nicht, die Margarine nimmt einen gelblichen Ton an. Wenn die Fettmasse auf 29° abgekühlt ist, kann man den Kolben mit Butter horizontal neigen, ohne dass der Inhalt herausfliesst; dieselbe Erscheinung tritt bei Margarine erst bei 23° und bei Kokosbutter erst bei 21° ein. *A. Hasterlik.*

Mecke: Nachweis von Eigelb in Margarine. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 231—232.

Der Nachweis von Eigelb in Margarine wird geführt, indem man 100 g Margarine bei 45° schmilzt und mit 50 ccm einer 1%-igen Kochsalzlösung im Scheidetrichter gut durchschüttelt. Nach dem Absetzen wird die wässerige Lösung abgelassen, mit Petroläther ausgeschüttelt und nach Zusatz von Thonerdehydrat durch ein dichtes Filter filtrirt; die Lösung bleibt gewöhnlich etwas trübe. Verdünnt man dieselbe mit ca. 250 ccm Wasser, so scheidet sich reichlich Vitellin in weissen Flocken ab. Diese Eigelbmargarine schäumt beim Erhitzen stark, bräunt sich und entwickelt einen Geruch nach Kuchen. Sie hat einen täuschend ähnlichen Buttergeschmack, jedoch den Nachtheil geringer Haltbarkeit. Verf. giebt die Resultate seiner Analyse wieder, aus denen zu entnehmen ist, dass die Margarine mit Eigelb 2,13% Gesammt-Eiweiss und 1,00% geronnenes Eiweiss (Kaseïn) neben 0,42 % Zucker (als Milchzucker) enthält. *A. Hasterlik.*

Joseph F. Geisler: Paraffin als Verfälschungsmittel für Oleomargarine. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 605—608.

Verf. fand die genannte Verfälschung, welche zuerst 1893, seitdem aber nicht mehr beobachtet wurde, neuerdings in mehreren Fällen. Sie giebt sich durch das Erscheinen amorpher Massen neben den Fettkrystallen im mikroskopischen Bilde, durch abnorm niedriges spec. Gew. des Fettes zu erkennen; vor allem aber dadurch, dass die nach Reichert's Verfahren erhaltene alkoholische Seifenlösung bei Zusatz des gleichen Volumens Wasser sich trübt, falls mehr als 2—3 % Paraffin zugegen sind. Das hierbei ausgeschiedene Paraffin muss gesammelt und identificirt werden. Diese Verfälschung wird nicht vorgenommen, um das Produkt zu verbilligen, sondern um ihm ein besseres homogenes Aussehen zu verleihen. Es bleibt zu untersuchen, ob Paraffin in so feiner Emulsion nicht auf den Organismus einwirkt. *A. Hasterlik.*

R. Sendtner: Zum gegenwärtigen Stand unserer Erfahrungen über den Erfolg des Margarinegesetzes. — Mittheilungen aus der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg. Berlin, Jul. Springer, 1899, 1—35.

Verf. schildert in der vorliegenden Veröffentlichung sehr eingehend die an der königl. Untersuchungsanstalt München im Laufe der Jahre von ihm und von Dritten gesammelten Erfahrungen über das Reichsgesetz vom 12. Juli 1887. Vor Allem bemängelt Verf. den unglücklichen Namen „Margarine“, welcher zu mancherlei Verwicklungen führte und selbst in richterlichen Kreisen erst sehr allmählich zu seiner sinngemässen Bedeutung gelangte. Sodann berichtet Verf., dass seitens mehrerer Fabrikanten versucht wurde, das Gesetz so zu deuten, dass es sich nur mit den Ersatzmitteln für die Streichbutter, nicht aber mit jenem für Butterschmalz befasse, und dass an den Bundesrath die Bitte gestellt wurde, auszusprechen, dass durch den § 2 die Vermischung von Rindsschmalz mit Speisefetten nicht verboten werden wolle, da Rindsschmalz etwas anderes wie Butter sei. Auf diese Lücke des Gesetzes, welches des Butterschmalzes an keiner Stelle erwähnte, wurde man allmählich aufmerksam. Indess liess der Sinn des Gesetzes keinen Zweifel, dass dieses eben so geschützt werden sollte, wie die Streichbutter.

Eine vom Bundesrath erfolgte Kundgebung in diesem Sinne schaffte alsbald die nöthige Klarheit. Verf. zeigt nun an der Hand von statistischem Material, dass der Handel mit Mischschmalz von Jahr zu Jahr abnahm und nunmehr als erloschen bezeichnet werden kann.

In diesen Erfolg theilt sich das ältere Margarinegesetz mit der Einführung der ambulatorischen Thätigkeit in Bayern. Verf. unterwirft sodann die Preisverhältnisse der „Margarine“ und ihre Zusammensetzung einer Kritik, die darin gipfelt, dass die „Margarine“, wie sie grösstentheils in den kleineren Krämereien zu finden war, und die aus gefärbtem Rindstalg bestand, keineswegs als billiges Ersatzmittel für Butterschmalz angesprochen werden dürfte. Diesem Missstande abzuhelfen, gab es nur ein Mittel: Verbot der butterschmalzähnlichen Färbung. Verf. wendet sich sodann zu dem neuen Margarinegesetz (15. Juni 1897) und erörtert die Frage, ob Oleomargarin, welches künstlich gelb gefärbt ist, unter das Gesetz falle, oder nicht; insbesondere ob in Rollenform gebrachter gepresster Rindstalg, der gelb gefärbt wurde, als Margarine aufzufassen sei oder nicht. Auf Grund seiner Beobachtungen schlägt Verf. sodann folgende Resolution vor: Wir sind zwar mit der Fassung des Gesetzes vom

15. Juni 1897, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, keineswegs einverstanden, aber so wie sie nun einmal vorliegt, fallen nach unseren Erfahrungen die dem Butterschmalz unter Zusatz eines Farbstoffs ähnlich gefärbten Speisefettzubereitungen — ohne Rücksicht auf ihre Konsistenz — unter den Begriff „Margarine".

Diese Resolution fand einstimmige Annahme. *A. Hasterlik.*

R. Kayser: Ueber Auslegung des Gesetzes betr. den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 281—299.

Die diesjährige Versammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker nahm auf Vorschlag von R. Kayser nach sehr eingehender Berathung nachfolgende Resolutionen an: 1. Zusatz geringer Mengen unschädlicher Farbstoffe zu Butter wie zu anderen Thier- oder Pflanzenfetten kann nicht als Fälschung derselben betrachtet werden, falls die Absicht einer durch Vornahme der Färbung zu bewirkenden Täuschung nicht vorhanden, oder nicht nachweisbar ist. 2. Von Natur oder durch Zusatz eines Farbstoffes gelb gefärbte Fette können dieser ihrer Färbung wegen allein niemals als dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden. Es sind bei der Beurtheilung auch noch die übrigen Eigenschaften, wie Konsistenz, Geschmack und Geruch, heranzuziehen. 3. Thier- oder Pflanzenfette können ihrer Färbung wegen allein niemals als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden. Es sind bei der Beurtheilung auch noch die übrigen Eigenschaften, wie Konsistenz, Geschmack und Geruch, heranzuziehen. *A. Hasterlik.*

P. Soltsien: Die Bechi'sche Reaktion zur Prüfung auf Baumwollsamenöl. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 281—299.

Von dieser Reaktion wird bekanntlich angenommen, dass sie durch reducirende Stoffe des Baumwollsamenöles hervorgerufen wird. Nach den Untersuchungen des Verf. zeigte sich jedoch, dass die Baumwollsamenöle Schwefel enthalten, und dass demnach die Bechi'sche Reaktion nicht nur auf Silberreduktion, sondern auch auf Bildung von Schwefelsilber beruht. Die Bechi'sche Reaktion wird durch einen Zusatz von Rüböl erhöht. Erbitzt man jedoch Rüböl auf 150°, so wird es entschwefelt, desgleichen giebt ein auf 200° erhitztes Baumwollsamenöl die Reaktion auch nicht mehr. Auch hier ist somit eine Entschwefelung eingetreten. *A. Hasterlik.*

Eug. Charabot und March: Einwirkung von Silbernitrat auf die Fettsäuren des Baumwollsamenöles. — Bull. Soc. Chim. Paris 1899, [3,] **21**, 552—554.

Dupont hat nachgewiesen, dass im Baumwollsamenöl eine schwefelhaltige flüchtige Substanz enthalten ist. Nach den Versuchen der Verff. geht dieselbe beim Verseifen des Oeles in die Fettsäuremasse über. Behandelt man die letztere mit Silbernitrat nach der von Milliau verbesserten Bechi'schen Methode, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit heissem Wasser von den Fettsäuren durch Behandeln mit Alkohol, Ligroin, Benzin und Aether befreit wird. Wird der im trockenen Zustande gleichmässige, tiefbraune Niederschlag mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, dann geht er allmählich in Chlorsilber und eine Fettsäure über. Die letztere schmilzt bei 52° und erstarrt bei 49—50°. Sie bildet ein weisses Ammoniaksalz, welches mit Silbernitrat eine braune Fällung giebt. Oxydirt man

das oben erwähnte trockene Reaktionsprodukt mit Permanganat, dann lässt sich in der Lösung Schwefelsäure nachweisen. Die Verff. weisen darauf hin, dass auch in reinem Olivenöl eine ähnliche schwefelhaltige Substanz enthalten ist. *A. Hebebrand.*

P. Soltsien: Die Welmans'sche Reaktion zum Nachweise pflanzlicher Oele. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 228—229.

Die Reduktion der Phosphormolybdänsäure ist nach Verf. auf die Farbstoffe zurückzuführen, welche die Oele enthalten, so weit wenigstens, wie es sich um die Umwandlung der gelben Farbe des Reagens in saurer Lösung in die grüne Farbe handelt. Die fernere Reaktion und Reduktion in alkalischer Lösung jedoch kann ganz unabhängig von ersterer noch in besonderen Fällen eintreten, wenn die Fette ranzig sind, da die Ranzidität eben durch Aldehyde bedingt wird, welche auch auf Silbernitrat in neutraler oder gerade in ammoniakalischer Lösung besonders stark reducirend einwirken. Werden die ranzigen Oele vor der Prüfung einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, so ändern sich, wie Verf. zeigt, auch die Reaktionen in ammoniakalischer Lösung. Andererseits kann eine Blaufärbung eines thierischen Fettes nach Zusatz des Reagenses und Ammoniak auch durch die starke Ranzidität des thierischen Fettes bedingt sein. *A. Hasterlik.*

D. Holde und **R. Pelgry:** Die Halphen'sche Reaktion auf Baumwollsaatöl. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, 6, 90—93.

Die von den Verff. gemachte Beobachtung, dass die Halphen'sche Reaktion auf Cottonöl gleich der Milliau'schen und Bechi'schen Reaktion im Stich lässt, wenn man die Oele vor den Versuchen 10 Minuten auf 250° erhitzt, wurde in einer Reihe neu angestellter Versuche wiederum festgestellt, so dass, entgegen der Ansicht von Soltsien, welcher blos bis 200° erhitzte, die Thatsache bestehen bleibt, dass die Halphen'sche Reaktion bei Oelen, welche über 210° erhitzt wurden, nicht mehr eintritt. *A. Hasterlik.*

J. Bellier: Ueber die Farbenreaktionen des Sesamöles und über drei neue charakteristische Reaktionen. — Ann. chim. anal. 1899, 4, 217—220.

Verf. unterzog die bekanntesten Reaktionen des Sesamöles einer kritischen Nachprüfung, deren Ergebnisse die folgenden sind: 1. Reagens von Behrens. Vermischt man gleiche Theile Schwefelsäure und Salpetersäure miteinander und bringt diese Mischung zu der gleichen Menge des zu prüfenden Oeles, so färbt sich letzteres grün. Die Reaktion ist empfindlich, aber sie tritt bei gewissen Olivenölen in ähnlicher Weise auf. 2. Reagens von Bishop. Man giebt zu dem 24 Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesenen Oele die gleiche Menge Salzsäure. Es tritt allmähliche Blaugrünfärbung der Säure ein. Diese Reaktion gestattet höchstens 10 % Sesamöl nachzuweisen; sie ist demnach unempfindlich. 3. Die Baudouin'sche Reaktion mit Zucker und Salzsäure. Sie hat sowohl in dieser Form, als auch in ihrer Modifikation von Villavecchia und Fabris, welche Salzsäure und Furfurol anwenden, den bekannten Nachtheil, dass Olivenöle von Tunis, Algier und Portugal ähnliche Farbenerscheinungen hervorrufen. Sicherer sind diese Reaktionen, wenn man statt der Oel ihre Fettsäuren verwendet. 4. Reaktion nach Tocher. Man löst 1 g Pyrogallussäure in 14 ccm Salzsäure und mischt gleiche Theile des Oeles mit dem Reagens Sobald sich die Säure klar abgeschieden hat, giesst man dieselbe ab und erhitzt 5 Minuten lang. Sesamöl giebt eine purpurrothe Färbung, die selbst bei 1—2 % Sesam

deutlich kennbar ist. 5. **Reaktion nach Cavalli.** Man bringt, ohne zu mischen, gleiche Theile des Oeles mit einer Mischung von 3 Theilen Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure zusammen. Es tritt Rothfärbung ein; die Grenze des Nachweises liegt bei 10 % Sesamöl. Mit den 3 folgenden, vom Verf. angegebenen Methoden ist ein Nachweis von Sesamöl sicher und mit den beiden letzten insbesondere auch dann zu führen, wenn nur 1 % Sesamöl vorhanden ist.

Reaktion mit vanadinsaurem Ammoniak. 2 g vanadinsaures Ammoniak, 100 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Wasser. Bringt man Sesamöl mit diesem Reagens zusammen, so erhält man eine Grünfärbung, welche allmählich in ein Schwarzgrün übergeht.

Reaktion mit Formaldehyd. Man stellt eine Mischung her von 100 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Wasser und 10 ccm 40 %-iger Formaldehydlösung. Gleiche Theile dieser Mischung mit Oel geben geschüttelt eine blauschwarze Farbe. Bei Gegenwart von 2 % Sesamöl zeigt die Emulsion eine tiefgraue Farbe. Olivenöl, Baumwollsamenöl, Arachisöl geben eine gelbe Emulsion.

Reaktion mit Resorcin. Das sehr empfindliches Reagens wird auf folgende Weise erhalten: Man löst Resorcin bis zur Sättigung in Benzol; zu 2 ccm dieser Lösung fügt man 2 ccm einer vollkommen farblosen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 hinzu, schüttelt gleiche Mengen dieser Mischung mit Oel und erhält bei Gegenwart von Sesamöl eine violettblaue Mischung, während die sich abscheidende Säure bläulichgrün gefärbt ist. Diese Grünfärbung der Säure ist für Sesamöl charakteristisch. Olivenöle, Arachisöl, Baumwollsamenöl geben mit Resorcin violette Mischungen, die sich abscheidende Säure färbt sich orangeroth. Die Oele von Tunis verhalten sich so wie die anderen Olivenöle. *A. Hasterlik.*

C. G. Hopkins: Ueber das Maisöl. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 948—961.

Das Maisöl wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Stärke und Stärkezucker aus Mais gewonnen. Das spec. Gew. von 3 Proben betrug bei 15° C. 0,9245, 0,9262, 0,9258. Das Oel wurde bei —36° fest und hart; bei —14° wurde das erstarrte Oel völlig durchsichtig, bei —2,4° wurde der Meniskus symmetrisch. Die Jodzahl nach Hübl war bei 4 Proben 122,8, 121,7, 121,7, 123,0. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt das Maisöl beim Stehen an der Luft keinen Sauerstoff auf, wohl aber bei höherer Temperatur; nach 2—3 Tagen ist die Gewichtszunahme beendet, das Oel färbt sich dunkler und von da ab findet in Folge einer Zersetzung eine Gewichtsabnahme statt. Aus dem Phosphorgehalte des Oeles, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter bestimmt, ergiebt sich ein Gehalt an Lecithin von 1,49 %. Durch Ausschütteln der Seifenlösung mit Aether wurden 1,40, 1,33 und 1,38 % Cholesterin vom Schmelzpunkte 137—137,5° gewonnen. Das Oel enthielt 93,57 % Fettsäuren, die bei 15° eine feste Masse bildeten und 1—2° höher fast vollständig schmolzen. Die Jodzahl der Fettsäuren war 126,4. Sie nahmen beim Stehen an der Luft reichlich Sauerstoff auf, am meisten bei gewöhnlicher Temperatur, wo erst nach einem Monat Gewichtskonstanz eintrat; bei höherer Temperatur war die Sauerstoffaufnahme schon nach 2—3 Tagen beendet. Flüchtige Fettsäuren enthält das Maisöl nicht. Zur Ermittelung der in dem Maisöl enthaltenen ungesättigten Säuren wurde die Seifenlösung in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei Tetraoxystearinsäure vom Schmelzpunkt 157—159° bezw. 159—161° in krystallisirtem Zustande erhalten; damit ist die Anwesenheit der Leinölsäure im Maisöl bewiesen. Die Gesammtmenge der ungesättigten Säuren wurde durch

Ausziehen der Bleiseifen mit Aether bestimmt; unter Zuhilfenahme der Jodzahl lässt sich hieraus die Menge der Oelsäure und der Leinölsäure berechnen. Die vorhandene gesättigte Säure wurde als Stearinsäure angenommen, aber nicht näher untersucht. Die Zusammensetzung des Maisöls ist hiernach folgende: 1,37 % Cholesterin, 1,49 % Lecithin, 3,66 % Stearin (?), 44,85 % Oleïn und 48,19 % Linoleïn. *K. Windisch.*

L. Archbutt: Ueber Maisöl. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 346—347.

Die analytischen Konstanten dieses Oeles giebt Verf. wie folgt an: Spec. Gew. bei 15° 0,9243, absolute Viskosität bei 15° 0,789, Wärmeprobe nach Maumené mit 97 %-iger Schwefelsäure 81,6°. Verseifungszahl 189,7. Jodzahl 122,7, unverseifbare Substanz 1,69, freie Säuren 2,4. Kalte Salpetersäure färbt es beim Schütteln hellroth. Um zu entscheiden, ob das Oel als trocknendes oder nicht trocknendes Oel aufzufassen ist, wurde es in sehr dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgetragen (0,1 g auf 49 qcm) und zusammen mit Baumwollsamenölproben im Trockenschrank auf 50° erwärmt. Nach 15 Stunden war das Maisöl fast trocken, nach 18 Stunden war vollständige Trocknung eingetreten. Baumwollsamenöl braucht zur völligen Trocknung 21 Stunden. Maisöl ist demnach als halbtrocknendes Oel aufzufassen. Hinsichtlich einer Selbstentzündung ist das Oel nicht ungefährlich, wie Versuche mit Baumwolle erwiesen. *A. Hasterlik.*

Harold Gripper: Ueber die Aenderungen in der Zusammensetzung einiger alter Rapsöle. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 342—343.

Thomson und Balanstyne haben gefunden, dass in geblasenen Rübölen Viskosität, spec. Gew., Gehalt an niederen Fettsäuren und Verseifungszahl mit der Intensität der Behandlung steigen, ohne dass aber freie Fettsäuren auftraten, während die Jodzahl abnahm. Verf. beobachtete das Gleiche an Rübölen, die in der Flasche 4—10 Jahre gestanden hatten. Eine direkte Beziehung zwischen der Grösse der Veränderung und der Länge der Zeit ist nicht erkennbar. Ist die Luft ganz abgesperrt, so sind die Veränderungen nur ganz unbedeutend. *A. Hasterlik.*

B. Kohlmann: Die hohen Jodzahlen des amerikanischen Schweinefettes. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 228—229.

Verf. bemängelt die laut Beschluss des Bundesrathes vom 22. März 1898 erlassene Anweisung zur Untersuchung der Fette, weil diese Anweisung keinerlei Beurtheilungsnormen enthält. An einem speciellen Beispiele zeigt der Verf., welche Widersprüche sich sodann in der Beurtheilung des Schweinefettes auf Grund der Jodzahlen ergeben, und ist der Anschauung, dass eine Erhöhung der Grenzzahl 64 nur zur Folge hat, dass die Fütterung der Schweine in Amerika mit immer stärker ölhaltigen Futtermitteln bewerkstelligt wird. Ein ganz analoges Beispiel haben wir seinerzeit an dem Entflammungspunkt des Petroleums erlebt. Verf. verweist auf die von der „Freien Vereinigung" im Jahre 1897 gefasste Resolution, welche eine Erhöhung der Grenzjodzahl über 64 als unnöthig erachtet. *A. Hasterlik.*

Alfred Smethan: Die Jodzahlen von Handelstalgen. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 330—331.

Die Jodzahl bleibt ein gutes Mittel zur Beurtheilung des Werthes von Talg zur Kerzen- und Seifenfabrikation. Verf. bestimmt sie nach der Methode von Hübl, nimmt aber absoluten Alkohol, bewahrt die Lösung bis zum Gebrauch getrennt auf und lässt über Nacht einwirken, da 2 Stunden Einwirkung nicht genügen, um richtige

und übereinstimmende Werthe zu erhalten. Von 592 in England ausgeschmolzenen Talgproben hatten 16 Jodzahlen von 36—40, 41 solche von 40—41, 476 solche von 41—45, 49 solche von 45—48, 7 solche von 48—52. Der Durchschnitt aller Jodzahlen war 42,8. *A. Hasterlik.*

Wilhelm Kerp: Ueber die Baudouin'sche Reaktion — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1899, **15**, 251—287. Vergl. diese Zeitschrift 1899, **2**, 473.

Robert Herrmann: Ueber das fette Oel des Quittensamens. — Inaug.-Dissertation, Münster i. W. 1899.

J. Möllinger: Die Speisefette im Jahre 1899. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 597—598.

Patente.

H. Michaelis in Berlin: Der Ersatz der bei der Kunstbutter- (Margarine-) Fabrikation benutzten Milch durch die Lösung von Emulsin bezw. durch die das Emulsin enthaltende Mandelmilch. D.R.P. 100 922 vom 21. Juli 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 72.

Die bei der Margarinefabrikation benutzte Milch wird durch eine wässerige Lösung von Emulsin (Synaptase) oder durch die das Emulsin enthaltende Mandelmilch oder durch eine andere Emulsin enthaltende vegetabilische Milch ersetzt.

Otto Schmidt in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren. D.R.P. 102 539 vom 22. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 383.

Vor oder bei der Fabrikation von Kunstbutter werden dem Rohmaterial oder dem fertigen Produkt Glyceride der flüchtigen Fettsäure beigemischt, um die Kunstbutter in ihrem Geruch und Geschmack der Naturbutter ähnlich zu machen.

Walter Müller in Berlin: Säuerungsverfahren für zur Herstellung von Margarine dienende Milch. D.R.P. 102 824 vom 19. Juli 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 439.

Die Mager- oder Vollmilch, welche zur Herstellung von Margarine dient, wird während des Säuerungsvorgangs luftdicht abgeschlossen, um eine Verflüchtigung der sich bildenden aromatischen Stoffe zu verhindern und schädliche äussere Einflüsse abzuhalten. Der luftdichte Abschluss wird durch Uebergiessen der Milch mit Fett u. dergl. erreicht.

C. Ilse und **Ad. Spiecker** in Honnef a. Rh.: Verfahren, Margarine von Butter unterscheidbar zu machen. D.R.P. 105 391 vom 20. März 1896. — Patentbl. 1899, **20**, 892.

Bei der Fabrikation der Margarine werden dem Rahmfettgemisch vor der sogenannten Verbutterung in Oel gelöste Amidoderivate des Azobenzols (z. B. Dimethylamidoazobenzol), deren Löslichkeit in Fett 100 Mal grösser ist als in Wasser oder verdünnten Alkalien, zugesetzt, aber nur in solcher Menge, dass dadurch keine wahrnehmbare oder nur eine grünliche Färbung entsteht. Letztere wird durch gleichzeitigen Zusatz komplementär färbender Stoffe, z. B. der gebräuchlichen rothen Butterfarbe verdeckt, so dass eine butterähnliche Färbung des Produktes erzielt wird. Der Zusatz der Azoverbindungen dient lediglich als Kennzeichnungsmittel, um Margarine von Butter unterscheidbar zu machen, indem erstere nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Mineralsäure roth gefärbt wird, Butter dagegen nicht. *A. Bömer.*

Tabak.

C. J. Koning: Holländischer Tabak. — De Natuur 1898, Heft 10, 11 und 12.

Aus den Versuchen des Verf.'s, welche die Fortsetzung der früheren (diese Zeitschrift 1898, 1, 215) bilden, geht hervor, dass die Impfung mit Reinkulturen von Bac. tabaci I, II, III und Diplococcus tabaci bessere Ergebnisse beim sterilisirten wie beim

nicht sterilisirten Tabak liefert, indessen werden durch Impfung mit Mischungen von Reinkulturen obengenannter Bakterien auch nichtsterilisirte Tabaksorten verbessert. Dadurch wird die Möglichkeit geboten, Einfluss auf die Fermentation auszuüben.

Diplococcus Tabaci besteht aus kugelförmigen Mikroben, welche zu zweien aneinanderliegen; sie sind aërob und erzeugen beim Anfang der Gährung Ammoniak.

Verf. bemerkt, dass wiederholtes Umwenden des Tabakhaufens von besonderem Nutzen ist und zwar zur Förderung des Luftzutritts, welcher den Aëroben und den fakultativen Anaëroben neues kräftiges Leben verleiht; über 60° wird der biologische Vorgang, welcher ausschliesslich der Gährung eigen ist, zum Stillstehen gebracht.

Gleichzeitig mit den temperaturerhöhenden Mikroorganismen entwickeln sich beim Anfang der Gährung die Diplokokken nebst dem B. Tabaci Hollandicus I, während bereits als Spaltungsprodukt Ammoniak entwickelt wird. Je nachdem die Temperatur steigt, verschwinden die Diplokokken und entwickeln sich die Bacc. tabaci holl. kräftiger. Das Umwenden der Haufen soll bei 53° erfolgen.

Die Merkmale der Mosaik- oder Fleckenkrankheit werden vom Verfasser in folgender Weise beschrieben:

Es treten dunkelgrüne Flecken auf, welche langsam eine braune Farbe annehmen, wodurch entweder die Pflanze abstirbt, oder die Blätter derartig missförmig werden, dass sie keinen Handelswerth mehr besitzen. Bei starker Vergrösserung bemerkt man, dass die Oberhaut zusammengeschrumpft, eingetrocknet und entfärbt ist. Das Chlorophyll hat eine vollständige Desorganisation erlitten, die Zellwände sind verschwunden.

Koning stellte verschiedene Versuchsreihen an, indem er kranke Pflanzensäfte auf gesunde Pflanzen impfte; hierbei stellte er fest:

1. dass die Infektion aus dem Boden verschwinden kann oder dass dieselbe doch in demselben derart abgeschwächt werden kann, dass die Krankheit nicht mehr zu ihrem gewöhnlichen Verlauf kommen kann;

2. dass nur in einzelnen Fällen in den Pallisadenzellen Bakterien aufgefunden werden, welche aber keine gesunden Pflanzen zu inficiren vermochten;

3. dass durch das Einbringen von einer kleinen Partie eines gefleckten kranken Blattes in eine Incision im Stengel vom Gefässbündel einer gesunden Pflanze die Krankheit übertragen wird;

4. dass diese Erscheinung auf die leichte Vermehrungsfähigkeit der Infektion hindeutet;

5. dass der Saft kranker Blattgewebe, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und während 5—10 Minuten auf Temperaturen von 100—140° erwärmt, die Krankheit auf gesunde Pflanzen überträgt;

6. dass der Saft kranker Blattgewebe, durch ein Chamberland-Pasteur-Filter hindurch filtrirt, ebenfalls gesunde Pflanzen zu inficiren vermag;

7. dass absoluter Alkohol das unbekannte Gift tödtet.

Verfasser kommt schliesslich zu dem Schlusse, dass die Ursache der Krankheit unbekannten Mikroorganismen zuzuschreiben sei.

Bei den Felddüngungsversuchen wurde die Erfahrung gewonnen, dass ungelöschter Kalk (10 hl pro ha, im Februar untergebracht) wie auch Thomasschlacke und Kainit dem Verlauf der Krankheit zu steuern oder ihn zu hemmen vermögen.

A. J. Swaving.

Richard Kissling: Beiträge zur Chemie des Tabaks. Die Bestimmung des Gehalts der Tabake an nicht flüchtigen organischen Säuren. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 2—4.

Der Verf. berichtet über einige Verbesserungen seines früher mitgetheilten Verfahrens (Chem.-Ztg. 1898, **22**, 1—4; diese Zeitschr, 1898, **1**, 214) betreffend die Bestimmung der Aepfelsäure, Citronensäure und Oxalsäure im Tabak. Die Dauer der ersten Extraktion wird nicht auf 20, sondern auf 40—50 Stunden bemessen, die der zweiten und nöthigenfalls dritten und vierten auf je 20 Stunden oder so lange, bis innerhalb 20 Stunden weniger als 0,02 g Säure (als Aepfelsäure berechnet) in Lösung gehen. Von der schliesslich erhaltenen wässerigen Lösung der Säuren wird eine 2,5 g Tabak entsprechende Menge mit Barytlösung neutralisirt und zu der Lösung tropfenweise unter Umschwenken so viel Alkohol zufliessen gelassen, dass der Gehalt der Gesammtflüssigkeit an letzterem 20 Vol.-% beträgt. Durch sofortige Filtration wird darauf der aus Baryumcitrat und -oxalat bestehende Niederschlag von dem Malat getrennt und mit Alkohol von 20 Vol.-% ausgewaschen. Durch weiteren Zusatz von Alkohol zum Filtrat, bis die Gesammtflüssigkeit an diesem 70 Vol.-% enthält, wird das Baryummalat niedergeschlagen und nach 24 Stunden abfiltrirt. In einem zweiten Theile der ursprünglichen Lösung wird der Gehalt an Oxalsäure bestimmt, indem man zunächst Ammoniak bis zur schwach alkalischen, dann Essigsäure bis zur ganz schwach saueren Reaktion zusetzt und hierauf die Oxalsäure mit Calciumacetat ausfällt. Die Trocknung der Baryumsalze geschah im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure bei 70°.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Menge der einzelnen Säuren, welche der Verf. in einer Anzahl von Tabaksorten gefunden hat.

	Oxalsäure	Citronensäure	Aepfelsäure
Havana	2,08 %	5,32 %	3,49 %
Brasil	3,05 -	5,99 -	3,56 -
Sumatra	2,50 -	6,40 -	4,95 -
Virginia	1,80 -	2,81 -	6,20 -
Seedleaf	0,96 -	8,73 -	4,72 -
Pfälzer	1,74 -	5,30 -	10,40 -
Macedonischer	3,72 -	0,55 -	3,78 -
Bosnischer	2,29 -	1,63 -	8,08 -

Als Mittelzahlen für den Gehalt an den drei Säuren führt der Verf. vorläufig die folgenden an: für Oxalsäure 2,28 %, für Citronensäure 5,75 %, für Aepfelsäure 5,65 %.

A. Hebebrand.

O. Loew: Was ist die Ursache der sogenannten Tabakgährung. — Science 1899, **9**, 376; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 86.

Die sogenannte Tabakgährung, welche sich durch Steigen der Temperatur und durch chemische Veränderungen in den getrockneten und zu Haufen aufgeschichteten Tabakblättern äussert, ist nach der Ueberzeugung des Verf. nicht auf Bakterienwirkung, sondern auf die Thätigkeit zweier oxydirender Fermente zurückzuführen.

A. Hebebrand.

Patente.

Emil Landfried in Heidelberg: Nikotin absorbirende Patrone für Tabakpfeifen. D.R.P. 105 197 vom 10. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 850.

Um nur Nikotin und nicht andere basische Stoffe des Rauches, welche dessen Aroma bedingen, zurückzuhalten, verwendet man in Tabakpfeifen Patronen, welche mit molybdänsauren Salzen gefüllt sind. Nikotin bildet mit molybdänsauren Salzen in alkalischer und neu-

traler Lösung unlösliche Doppelverbindungen, während dies bei anderen im Rauch enthaltenen Basen nicht der Fall ist. *A. Bömer.*

Trink- und Gebrauchswasser.

C. J. S. Makin: Ueber die Zusammensetzung des atlantischen Oceans. — Chem. News 1898, 77, 155—156 und 171—172.

Verf. entnahm auf einer Reise vom Kap der guten Hoffnung bis zum Kanal 22 Proben des Wassers des atlantischen Oceans, mischte diese und untersuchte die Mischung. Er fand in 1 l: 36,31 g Trockenrückstand, 20,6596 g Chlor, 0,0671 g Brom, 0,06357 g Gesammtkohlensäure, 0,00511 g freie Kohlensäure, 0,05846 g gebundene Kohlensäure, 2,4679 g Schwefelsäure (SO_3), 0,6518 g Kalk (CaO), 2,4270 g Magnesia (MgO), 15,266 g Natron (Na_2O), 0,49952 g Kali (K_2O), 0,000191 g freies Ammoniak, 0,000362 g Ammoniak in der Form von Salzen, 0.000557 g Abuminoid-Ammoniak und 0,0107 g organische Substanz, ausgedrückt als Sauerstoff. Durch Umrechnung der Basen und Säuren in Salze ergaben sich für 1 kg Seewasser folgende Zahlen: 28,023 g Chlornatrium, 0,770 g Chlorkalium, 2,672 g Chlormagnesium, 2,399 g Magnesiumsulfat, 1,365 g Calciumsulfat, 0,075 g Brommagnesium, 0,129 g Calciumkarbonat, zusammen 36,433 g Trockenrückstand. *K. Windisch.*

Eugen Prost: Beobachtungen über die Zusammensetzung der Meteorwässer in industriellen Gegenden. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 279—282.

In einer früheren Arbeit hat Verf. schon die Ergebnisse seiner Untersuchungen über den Gehalt des Regenwassers an Schwefelverbindungen im Industriebezirk der Provinz Lüttich mitgetheilt. Schon damals hat er die Vermuthung ausgesprochen, dass der gefundene beträchtliche Gehalt an schwefliger Säure weniger aus der Luft, sondern eher aus dem die Atmosphäre erfüllenden Staube herstamme. Zum Vergleich hat Prost daher Untersuchungen an frisch gefallenem Schnee angestellt, der ja geradeso wie der Regen die etwa in der Luft vorhandenen gasförmigen Schwefelverbindungen enthalten müsste. Zur Bestimmung wurden je 250 ccm des geschmolzenen filtrirten Schnees mit 5 ccm Bromwasser versetzt, dann 0,3 g kohlensaures Natron und 3 ccm Salzsäure zugesetzt. Nach dem Einengen auf etwa 100 ccm wurde dann die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt. Es wurden an Schwefel im Liter gefunden in:

Chaudfontaine	0,0012 g	Lüttich	0,0023 g
-	0,0014 -	Spa	0,0007 -
Trooz	0,0008 -	-	0 -
-	0,0033 -	Sart	0 -
Lüttich	0,0013 -	-	0 -

Während also die Industriebezirke von Lüttich, Chaudfontaine und Trooz unter einander ganz ähnliche Verhältnisse aufweisen, ist der Schwefelgehalt der Luft in dem entfernten Spa und Sart fast gleich Null. Hierdurch bestätigt sich obige Vermuthung des Verf., und der bei der früheren Untersuchung im Regenwasser von Spa und Sart gefundene Schwefelgehalt ist auf den Staub zurückzuführen, der sich während der vierzehntägigen Expositionsdauer der Sammelbehälter in den Trichtern derselbe abgesetzt hatte. *C. A. Neufeld.*

A. Friedrich: Schöpfapparat zur Entnahme von Wasser aus Bohrlöchern. — Journ. Gasbel. Wasservers. 1899, **42**, 231—232.

Verf. hat einen Schöpfapparat (Fig. 3) für Bohrlöcher von kleinerem Durchmesser als 100 mm konstruirt. Derselbe besteht aus einer Füllflasche (a) mit eingeschliffener

Glasstöpsel, welche bei 200 mm Höhe und 50 mm äusserem Durchmesser einen Fassungsraum von beiläufig 366 ccm hat, durch dreimalige Füllung also einen Liter Wasser liefert. Während des Füllens wird der Stöpsel durch eine Kautschukplatte (b) ersetzt, die mittelst einer Spiralfeder an den glatt abgeschliffenen Flaschenhals angepresst wird und diesen wasserdicht abschliesst. Zur Sicherung und Fixirung ist die Füllflasche in einem vernickelten, 280 mm hohen, entsprechend starken Blechcylinder (c) von 60 mm Durchmesser eingestellt, dessen Boden durch eine Bleiplatte (d) beschwert ist, welche zum Schutze der Flasche eine starke Kautschukscheibe (e) trägt. Der Mantel der Blechhülse und der abnehmbare Deckel (f) derselben sind von Oeffnungen durchbrochen, welche ein rasches Entweichen der Luft und eine Prüfung der Klarheit des Wassers vor Oeffnung des Deckels ermöglichen. Letzterer ist durch Bajonnettverschluss befestigt; mit demselben ist durch drei Stäbe ein Nickelring in Verbindung gebracht, welcher den Auftrieb der anfangs mit Luft gefüllten leeren Flasche beim Hinabsenken und Oeffnen des Kautschukverschlusses hindert. Die den Hals der Flasche abschliessende Kautschukplatte kann durch einen Metallstift (h) gehoben und nach Aufhören des Zuges durch die Spiralfedern der drei Führungsstangen (g) wieder an die Flasche gepresst werden. Für geringe Tiefen ist dem Apparat ein Gestänge beigegeben, welches, aus einer Anzahl von 1 m langen, vernickelten, zusammenschraubbaren Röhren bestehend, ein Hinabsenken des Apparates in das Bohrloch ermöglicht. Das unterste Rohr ist auf den Deckel direkt aufzuschrauben, während ein zweites aus starken, ebenfalls je 1 m langen Drähten bestehendes Gestänge in den Stift der Kautschukplatte eingeschraubt wird. Dieses im Inneren des Rohrgestänges befindliche Drahtgestänge dient zum Oeffnen des Flaschenverschlusses unter dem Wasserspiegel. Nach dem Aufhören des durch die aufsteigenden Luftblasen erzeugten Geräusches im Bohrloch — ein Beweis der vollzogenen Flaschenfüllung — wird das Drahtgestänge nachgelassen und der Apparat mit dem Rohrgestänge aus dem Bohrloch gehoben, der Deckel der Hülse geöffnet, der Glasstöpsel eingesetzt und die Flasche herausgehoben. Für grössere Absenktiefen werden entsprechend angebrachte Schnüre verwendet. Selbstredend müssen vor der Wasserentnahme Füllflasche, Glasstöpsel und Kautschukplatte entsprechend gereinigt bezw. sterilisirt werden.

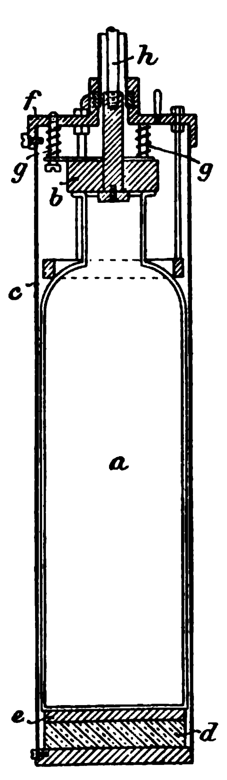


Fig. 3.

Der Apparat ist zu beziehen vom Mechaniker **Ludwig Castagna**, Wien IX, Schwarzspanierstrasse, und kostet einschliesslich eines 3 m langen Gestänges 25 fl. *C. A. Neufeld.*

P. Guichard: Zusammensetzung des Wassers von an der Meeresküste gelegenen Brunnen. — Bull. Soc. Chim. 1899, [3,] **21/22**, 79—81.

Der Verf. hat das Wasser mehrerer in Crotoy an der Sommebai gelegenen Brunnen untersucht und nur einen verhältnissmässig geringen Chlorgehalt desselben (0,14 und 0,81 g im Liter) constatiren können, obwohl das Brunnenwasser den Niveauschwankungen des Meerwassers folgt. Zu bestimmten Zeiten, wenn die Bai der Somme fast trocken liegt, geben die Brunnen nur ganz geringe Mengen trübes Wasser, während in dem Maasse, wie das Meerwasser die ursprüngliche Höhe wieder erreicht,

auch das Brunnenwasser wieder klar und reichlich fliesst. Dieser wechselnde Stand des Brunnenwassers steht nach der Ansicht des Verf. nicht in Zusammenhang mit der geringen Menge durch den Sand filtrirten Meerwassers, sondern ist dem Einflusse des Mondes auf die unterirdischen Wassermassen zuzuschreiben. *A. Hebebrand.*

H. W. Bailey und J. W. Johnston: Ueber einige Punkte bei der Wasseranalyse. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 340—342.

Die genaue Bestimmung selbst geringer Aciditäten ist bei der Wasseranalyse oft von grösster Wichtigkeit; hierbei bildet das Phenolphtaleïn den schärfsten Indikator. Da dessen Anwendbarkeit aber durch Anwesenheit verschiedener Substanzen beeinträchtigt wird, haben Verff. über die Ursachen und die Grösse dieser Beeinflussung Untersuchungen angestellt. Dieselben erstreckten sich zunächst auf verunreinigtes Meerwasser, welches die komplicirtesten Verhältnisse bietet. Hier ergab sich, dass bei einem hochgradig verunreinigten Wasser, welches viele Alkalisalze enthält, selbst nach anhaltendem Kochen Phenolphtaleïn als Indikator unbrauchbar ist. — Zur Erforschung des Einflusses von Ammoniumsalzen wurden abgewogene Chlorammoniummengen gleichzeitig mit Phenolphtaleïn einem von Kohlensäure befreiten Wasser zugesetzt; bei dem darauf folgenden Zusatz von Kaliumkarbonat trat erst Rothfärbung ein, wenn die Menge des letzteren zu der des Chlorammoniums in bestimmtem Verhältniss stand. Letzteres scheint in der Flüssigkeit einer theilweisen Dissociation in basische und saure Ionen zu unterliegen, von denen erstere mit Phenolphtaleïn keine gefärbte Verbindung bilden. Das Kaliumkarbonat giebt erst die Rothfärbung, wenn es die sauren Ionen vollständig gebunden hat. Diese Dissociation nimmt mit der Temperatur des Wassers zu und ist bei Siedetemperatur vollständig. Ammoniumsulfat zeigt die Dissociation in geringerem Grade. Bei Anwendung alkoholischer Lösungen von Chlorammonium und Kaliumkarbonat tritt die Rothfärbung erst ein, wenn die zugesetzte Menge des letzteren der des ersteren genau äquivalent ist. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absoluten Alkohol, dem Phenolphtaleïn zugesetzt ist, entsteht keinerlei Rothfärbung. Man muss demnach bei dieser Reaktion zwischen NH_3 und NH_4OH unterscheiden, ersteres giebt mit Phenolphtaleïn keine Rothfärbung. Die bei der Dissociation des Chlorammoniums entstehende basische Jone ist NH_3. Die Beeinträchtigung der Reaktion bei Gegenwart von Ammoniumsalzen ist also auf die Dissociation der letzteren zurückzuführen und ist bei der gleichen Salzmenge um so grösser, je verdünnter die Lösung ist. Sehr wichtig ist die Fassung der Proben eines Wassers. Verff. haben vergleichende Versuche mit ganz gefüllten und nur theilweise gefüllten Flaschen bei längerem Aufheben, am Tageslicht und im Dunkeln, angestellt. Ebenso wurden Wasserproben zu verschiedenen Zeiten untersucht; hierbei zeigte sich, dass nicht nur die Reaktion des Wassers sich verändert, sondern dass die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Substanzen ebenfalls eine andere wird. Ein Beispiel einer solchen Untersuchung ist folgendes:

Wasserprobe aus dem Mersey bei Liverpool.

Zeit der Untersuchung	Vor dem Sieden		Nach dem Sieden		Ammoniak:		Bemerkung
	Alkalität	Acidität	Alkalität	Acidität	Freies	Albuminoid-	
13. Februar	—	1,5	—	1,0	0,17	0,20	—
28. "	—	—	—	—	0,04	0,20	Flasche gefüllt
28. "	—	1,9	0,7	—	0	0,13	" halb gefüllt
30. März	—	—	—	—	0	0,17	—

Aus allen in dieser Richtung angestellten Versuchen geht hervor, dass die stickstoffhaltigen organischen Substanzen, welche durch die Menge des freien und Albuminoid-Ammoniaks ausgedrückt werden, eine rasche Abnahme erfahren, einerlei ob die Flaschen mit den Wasserproben ganz oder nur theilweise gefüllt sind, ob sie im Licht oder im Finstern aufbewahrt werden. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Menge der gesammten organischen Substanzen ebenfalls abnimmt, indem der im Wasser gelöste Sauerstoff eine Oxydation derselben bewirkt. Während auf diese Weise der Gehalt an Ammoniak immer geringer wird, nimmt derjenige an Nitriten und Nitraten in gleichem Maasse zu. — Von grosser praktischer Bedeutung ist die Acidität eines Wassers für dessen Verwendung zur Speisung von Dampfkesseln. Bekanntlich destillirt bei einer sehr verdünnten Salzsäure beim Kochen nur Wasserdampf über, so lange bis die Säure im Rückstande eine Koncentration von 20,24 % besitzt; von diesem Moment ab zeigt das Destillat dieselbe Zusammensetzung, wie der Rückstand. Es erschien nun wichtig, zu untersuchen, wie sich ein Wasser verhält, welches freie Säure oder Chloride und sonstige Salze enthält, welche Säure abzuspalten vermögen, da einerseits ein säurehaltiger Wasserdampf auf die Maschinentheile, anderseits ein immer saurer werdender Rückstand auf den Kessel selbst schädlich einwirken würde. Verff. stellten Versuche an mit Wasser, welches verdünnte Salzsäure, Chlorcalcium und Natriumsulfat enthielt. Es ergab sich, dass das Destillat keine Spur von Säure enthielt, bis die Koncentration der Flüssigkeit ungefähr 1 % Säure betrug, und selbst dann waren die Säuremengen im Destillat sehr gering.

Säure		Säure	
in der Flüssigkeit	im Destillat	in der Flüssigkeit	im Destillat
0,90 %	0,0005 %	3,37 %	0,030 %
1,08 -	0,0012 -	4,12 -	0,055 -
1,95 -	0,005 -	5,32 -	0,110 -
2,45 -	0,015 -	7,43 -	0,534 -

Hieraus geht hervor, dass ein durch ungenügende Korrektion des Wassers hervorgerufener zu hoher Säuregehalt sich lange schon durch schädliche Einwirkung auf den Kessel kundgiebt, bevor die Säure sich dem Dampf mittheilt und dadurch Veranlassung zur Beschädigung der Ventile etc. giebt. *C. A. Neufeld.*

W. P. Mason: Bestimmung der „Trübigkeit" eines Wassers. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 516—517.

Die Bestimmung geschieht mit Hülfe von zwei Messingröhren — Länge 2 Fuss, Durchmesser 2,5 Zoll —, dieselben sind an den beiden Enden durch viertelzöllige Glasplatten geschlossen, welche durch aufgeschraubte Verschlusskappen befestigt sind. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Mischung von 1 g ganz ausserordentlich fein geschlämmtem Kaolin mit 1 l destillirtem Wasser; jeder ccm dieser Flüssigkeit enthält 1 mg Thonerde suspendirt. Man füllt das eine Rohr mit dem zu untersuchenden Wasser, das andere (nicht ganz voll) mit destillirtem Wasser. Zu letzterem giebt man so viel von der Vergleichsflüssigkeit, bis es den Grad der Trübung des anderen erreicht hat. Aus der verbrauchten Menge der Vergleichsflüssigkeit kann man dann leicht die „Trübigkeit" — bezogen auf 1000000 Theile — berechnen. In einem Wasser suspendirte Substanzen, die sich bald zu Boden setzen, werden als Bodensatz, nicht als „Trübigkeit" bestimmt.

Der verwendete Apparat ist zu beziehen von Richards & Co., 30 East 18. Str., New-York City. *C. A. Neufeld.*

Joseph W. Ellms: Lakmoid, Phenacetolin und Erythrosin als Indikatoren bei Bestimmung der Alkalität von Wässern nach der Hehner'schen Methode. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 359—69; Chem. Centrbl. 1899, I, 1113.

Für die Genauigkeit der Hehner'schen Methode ist die Wahl des Indikators insofern sehr wesentlich, als sie den Endpunkt der Titration bestimmt. Hehner hat Phenacetolin, Thomson Lakmoid und Draper Karminsäure empfohlen. Verf. zieht auch noch das von Mylius und Förster als Indikator eingeführte Erythrosin in Betracht; dasselbe ist ein Tetrajodfluoresceïn. Er verwendet eine 20%-ige Lösung von Lakmoid in 50%-igem Alkohol, eine 0,2%-ige Lösung von Phenacetolin in starkem Alkohol und eine wässerige 0,01%-ige Lösung von käuflichem Erythrosin. Man kocht 100 ccm der Probe in einer Porzellanschale auf, nimmt vom Feuer, setzt 0,5 ccm Lakmoidlösung hinzu und titrirt mit $^1/_{50}$-Norm.-Schwefelsäure, bis der einfallende Tropfen die Röthung nicht mehr verändert. Ganz ebenso titrirt man mit Phenacetolin als Indikator, bis der einfallende Tropfen das Gelb nicht mehr ändert. Bei Erythrosin werden 100 ccm Wasser mit 2,5 ccm Indikatorlösung und 5 ccm Chloroform gut geschüttelt und titrirt, bis nach Absitzen des Chloroforms die Flüssigkeit keine Rosafärbung mehr zeigt. Der Chloroformzusatz ist zur Erreichung einer deutlichen Endreaktion nothwendig. In reinem Wasser braucht man bei Lakmoid 0,4 ccm, bei Phenacetolin 0,25 ccm, bei Erythrosin 0,2 ccm $^1/_{50}$-Norm.-Schwefelsäure, um denselben Farbenumschlag zu erreichen. — Verf. gelangt durch vergleichende Titration bekannter Mengen der Karbonate von Kalk und Magnesia zu dem Ergebniss, dass von den drei Indikatoren sich keiner vor den anderen sonderlich auszeichnet, und bei ihnen der Maximalfehler bei sorgfältiger Arbeit 1,5% nicht übersteigt. Gegen Erythrosin wirken die Salze von Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt alkalisch, die Sauerstoffsalze von Eisen, Aluminium und Chrom sauer. Es ist bei organischen Säuren nicht verwendbar, selbst nicht bei Oxalsäure, dagegen bei Ammoniak. Es kann auch bei trüben Wässern gebraucht werden, bei denen die beiden anderen Indikatoren zu hohe Resultate geben. *C. A. Neufeld.*

L. W. Winkler: Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 454 bis 455 und 541.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht auf kolorimetrischem Wege mit Nessler's Reagens, dem Verf. noch Seignettesalzlösung beimengt, um den Uebelstand der Abscheidung von Calcium und Magnesium zu beseitigen. Das Verfahren ist folgendes: Erforderlich sind zwei Flaschen mit Glasstöpseln von etwas über 100 ccm Inhalt; besonders geeignet sind geschliffene Flaschen, weil diese die scharfe Beobachtung der Färbung erleichtern. In die eine Flasche schüttet man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, in die andere 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser; hierauf wird diesen Wasserproben je 2—3 ccm der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Seignettesalzlösung und ebensoviel Nessler'sches Reagens beigemengt. In die Flasche mit dem destillirten Wasser lässt man nun aus einer Bürette langsam eine Ammoniumchloridlösung zutropfen, von der jedes ccm die 0,1 mg NH_3 entsprechende Menge Ammoniumchlorid enthält. Von dieser Lösung wird unter öfterem Schütteln so viel verbraucht, bis das destillirte Wasser die Farbe des zu untersuchenden Wassers annimmt. Die verbrauchten ccm Ammoniumchloridlösung ergeben das in 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers enthaltene Ammoniak in mg. — Be-

hufs Herstellung der zu den Messungen nöthigen Ammoniumchloridlösung löst man 0,315 g Ammoniumchlorid auf 1000 ccm Wasser. Zur genügend genauen Abmessung dieser Lösung bedient man sich am zweckmässigsten einer kleinen Gay-Lussac-Bürette, die nur 10 ccm fasst und einen inneren Durchmesser von 6—8 mm hat. Die Genauigkeit der Methode ist so gross, dass bei einem Gehalt von 1 mg Ammoniak in 1 l Wasser diese Menge auf 0,1 mg, bei höherem Gehalte auf 0,2—0,3 mg bestimmbar ist. Trübes Wasser wird vorher filtrirt, wobei die ersten 100 bis 200 ccm des Filtrates wegen etwaigen Ammoniakgehaltes des Papiers zu verwerfen sind.

Die Bestimmung der Salpetersäure beruht auf der Brucin-Reaktion; sie wird folgendermaassen ausgeführt: Man nimmt zwei kleine, je 50 ccm fassende Kölbchen, misst in das eine 10 ccm des zu untersuchenden Wassers, in das andere 10 ccm destillirtes Wasser. Hierauf giebt man in die Kölbchen je 1 ccm einer 2%-igen Lösung von schwefelsaurem Brucin und setzt endlich den Flüssigkeiten je 20 ccm koncentrirte Schwefelsäure zu; das nitrathaltige Wasser färbt sich dabei gelb. Sodann wird zum destillirten Wasser in noch ganz heissem Zustande eine Kaliumnitratlösung zugetropft, von der jedes ccm 0,1 mg Salpetersäure entspricht. Die Flüssigkeit wird nach Einfallen jedes Tropfens umgeschwenkt und die Farbe mit derjenigen der ersten Lösung verglichen; bei gleich intensiver Färbung beider Lösungen ist die Bestimmung beendigt. Die Anzahl der verbrauchten ccm mit 10 multiplicirt giebt die mg Salpetersäure in 1000 ccm Wasser. Bei ganz geringen Salpetersäuremengen verwendet man zur Untersuchung je 50 ccm Wasser und je 100 ccm Schwefelsäure. Bei genauen Untersuchungen wird ferner dem Gemenge mit dem zu untersuchenden Wasser eine der im anderen Falle verbrauchten Nitratlösung gleiche Menge Wasser zugetropft, damit die Volumina gleich bleiben. — Die benöthigte Kaliumnitratlösung enthält 0,187 g reines, trockenes Kaliumnitrat in 1000 ccm Wasser; 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,1 mg N_2O_5. Zum Abmessen dient eine Bürette, wie sie oben angegeben ist. — Die in den natürlichen Wässern enthaltenen organischen Stoffe üben nach den Versuchen des Verf.'s auf das Ergebniss der Bestimmung keinen Einfluss aus. Vorhandene Ferrosalze sind vorher durch Permanganat zu Ferrisalzen zu oxydiren. Die geringe Menge der salpetrigen Säure, welche mit Brucin ja ebenfalls reagirt, ist meist zu vernachlässigen. Bei genauen Untersuchungen ist dieselbe durch Permanganat vorher in Salpetersäure zu verwandeln und nach der Umrechnung auf die äquivalente Salpetersäure-Menge von der gefundenen Menge Salpetersäure zu subtrahiren.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure beruht auf Titration des ausgeschiedenen Jods, wobei mittelst Zusatz eines Karbonates oder Bikarbonates durch das dabei entweichende Kohlendioxydgas der auftretende, die Reaktion störend beeinflussende Sauerstoff ausgetrieben wird. Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: Zur Bestimmung verwendet man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers; ist dasselbe trübe, besonders aber durch Eisenverbindungen gelb gefärbt, so ist es durch Sedimentation oder Filtration vorher zu reinigen. Die Bestimmung geschieht in einem 200 ccm-Kolben mit langem engen Halse. Das Wasser wird mit 20 ccm 10%-iger Salzsäure angesäuert und ferner werden 2—3 ccm flüssige Stärkelösung beigemengt. Sodann wägt man annähernd 5 g reines, krystallinisches Kaliumhydrokarbonat ab, welches man grammweise in den Kolben schüttet; hierbei wartet man nach Verbrauch jedes einzelnen Grammes einige Minuten, bis sich die stürmische Entwicklung des Kohlendioxyds mässigt, da sonst die Flüssigkeit zum Kolben hinausläuft. Sobald etwa 4/5 des Salzes verbraucht sind, wirft man in die Flüssigkeit ein Kryställchen Kaliumjodid und dann den Rest des Kaliumhydrokar-

bonats, damit das sich bei dem Einwirken der salpetrigen Säure auf Jodwasserstoff bildende Stickoxydgas aus der Flüssigkeit hinausgetrieben wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit einer Natriumthiosulfatlösung titrirt, von der jedes ccm 0,1 mg N_2O_3 entspricht. Man erhält diese durch Verdünnung von 26,3 ccm $^1/_{10}$-Norm.-Natriumthiosulfatlösung auf 1000 ccm. Nach Beendigung der Titration darf sich die Flüssigkeit innerhalb 10 Minuten nicht bläuen. Die vom Verf. angeführten Beleganalysen zeigen, dass die salpetrige Säure auf diese Weise mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann. Bei Anwesenheit von Ferrisalzen wird das Eisen durch nitritfreies Natriumhydroxyd ausgeschieden und abfiltrirt; durch Ferrosalze wird das Resultat nicht beeinflusst.

Zur Ergänzung der vorstehenden Mittheilung macht Verf. a. a. O. (Chem. Ztg. 1899, **23**, 541) darauf aufmerksam, dass die dort empfohlene kolorimetrische Ammoniakbestimmungsmethode nur bei entsprechender Zusammensetzung von Nessler's Reagens gelingt. Das aus Mercurochlorid hergestellte Nessler'sche Reagens ist nämlich ungeeignet, weil es die Empfindlichkeit der Reaktion vermindert und nicht die für die kolorimetrische Vergleichung gewünschte Färbung liefert. Nur solches Reagens entspricht den Anforderungen, welches aus Mercurijodid dargestellt wurde. Verf. giebt zur Bereitung von Nessler's Reagens folgende Vorschrift: Mercurijodid 10, Kaliumjodid 5, Natriumhydroxyd 20, Wasser 100. Das Mercurijodid wird im Porzellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült und das Kaliumjodid zugesetzt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst und die erkaltete Lauge mit dem Uebrigen gemengt. Die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird im Dunkeln aufbewahrt. — Schliesslich räth Verf. noch, für den Fall, dass das zu untersuchende Wasser so hart ist, dass mit Seignettesalzlösung ein Niederschlag entsteht, dasselbe mit ammoniakfreiem destillirten Wasser entsprechend zu verdünnen. *C. A. Neufeld.*

J. F. Pool: Eine neue Methode zur Bestimmung von Salpetersäure. — Nederl. Tijdschr. Pharm. 1899, **11**, 171—174; Chem. Centrbl. 1899, II, 227.

Das salpetersäurehaltige Produkt wird mit einem Ueberschuss von Chlornatrium in einem Erlenmeyer-Kolben zur Trockne verdampft. Dann wird unter Durchleiten von Kohlensäure mit koncentrirter Schwefelsäure zersetzt, später mit Wasser verdünnt und durch Kochen alles Chlor ausgetrieben. Die entweichenden chlorhaltigen Gase werden in Jodkaliumlösung aufgefangen und das Jod titrimetrisch bestimmt. Durch das Arbeiten in der Kohlensäureatmosphäre wird verhindert, dass das gebildete Stickoxyd sich weiter oxydirt zu Verbindungen, welche ihrerseits Jod aus dem Jodkalium freimachen würden. Die Methode soll genaue Zahlen geben und sich für die Analyse von Trinkwasser und Düngemitteln eignen. *C. A. Neufeld.*

L. Goblet: Vergleich der Methoden zum Nachweise der Nitrite im Wasser. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 345—347.

Die Arbeit besteht in einem Vergleiche der Methoden von Griess und Riegler bezüglich der Leichtigkeit der Ausführung und der Grenze der Empfindlichkeit. Bei dem Griess'schen Reagens (Metadiamidobenzol) giebt sich die Anwesenheit von Nitriten durch eine gelbe bis gelbbraune Färbung kund. Mit Riegler's Reagens (naphthionsaures Natron und β-Naphthol) erhält man bei Anwesenheit von salpetriger Säure an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten einen rothen Ring, beim Durchschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit roth. Die vom Verf. mit Lösungen von chemischreinem Kaliumnitrit angestellten Vergleichsversuche ergaben folgende Resultate:

Vergleichslösung. 1 Liter enthält Kaliumnitrit g	Methode	Angewandte Menge ccm	Der angewandten Menge entspricht Kaliumnitrit g	Färbung
0,1	Griess	100	0,01	Sofort gelb.
	Riegler	10	0,001	Sofort roth.
0,001	Griess	100	0,001	Leichte Gelbfärbung, je nach der Schichthöhe der beobachteten Flüssigkeitssäule.
	Riegler	10	0,00001	Sofort roth.
0,0005	Griess	100	0,00005	Kaum merkliche Färbung.
	Riegler	10	0,000005	Deutlicher rother Ring und Rothfärbung der Flüssigkeit nach dem Durchschütteln.
0,00001	Griess	100	0,000001	Keine Färbung.
	Riegler	10	0,0000001	Ungenügende Färbung zur Erkennung von Nitriten.

Es ist also möglich, mit Hülfe der Reaktion von Griess in 100 ccm Wasser noch 0,1 mg deutlich nachzuweisen, während man mit der Riegler'schen Methode sogar noch 0,005 mg in 10 ccm Wasser deutlich nachzuweisen vermag. Bei der Herstellung des Griess'schen Reagenses muss man darauf achten, dass die verwendete Schwefelsäure ganz frei von salpetriger Säure ist. *C. A. Neufeld.*

L. Legler: Zur Diphenylaminreaktion. — Pharm. Centralh. 1899, **40**, 545.

Um sich zu überzeugen, ob in einem Leitungswasser, welches mit Indigolösung nicht reagirte, wirklich keine Salpetersäure enthalten sei, hatte er eine gewisse Wassermenge eingeengt, dann von dem gelblichen Bodensatz klar abgegossen und die Reaktion mit Diphenylamin ausgeführt. Es trat augenblicklich Bläuung ein, die aber nicht, wie weiter festgestellt wurde, durch Salpetersäure, sondern von äusserst fein vertheiltem Eisenhydroxyd hervorgerufen worden war. Ganz analog wirkte natürlich auch Eisenchlorid. *C. A. Neufeld.*

Russwurm: Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 516—517.

Verf. empfiehlt das Kresol als sehr scharfes zur kolorimetrischen Salpetersäurebestimmung im Wasser geeignetes Reagens und zwar in umgekehrter Anwendung der von Schneider angegebenen Reaktion. Dasselbe reagirt noch mit einer Kaliumnitratlösung 1:100000 unter Bildung von Nitrokörpern, deren Ammonverbindungen gelb gefärbt sind. Das angewandte Kresol destillirte bei 187° farblos über, bestand demnach hauptsächlich aus o-Kresol. 20 g Destillat werden mit 280 g konc. Schwefelsäure gemischt. Nach dem Erkalten werden von dieser rothgefärbten Flüssigkeit 5 ccm mit 2 ccm des zu untersuchenden Wassers gemischt und nach etwa 5 Minuten mit 5 ccm destillirten Wassers versetzt. Nach dem Erkalten giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak (35 ccm) hinzu und füllt auf 50 oder 100 ccm auf; hierbei tritt eine deutliche Gelbfärbung auf, welche je nach dem Salpetersäuregehalt des Wassers heller oder dunkler ist. Mit einem Kolorimeter lässt sich die Menge der Salpetersäure unter Zuhilfenahme einer Vergleichsflüssigkeit von bekanntem Gehalt leicht quantitativ bestimmen, da die Gelbfärbung tagelang haltbar ist. Es ist noch zu bemerken, dass Kresol auch mit salpetriger Säure reagirt. Da diese aber, wenn das Trinkwasser überhaupt

brauchbar sein soll, nur in ganz geringer Menge zulässig ist, so wird, nach Ansicht des Verf., der entstehende Fehler kaum einer Verbesserung bedürfen. *C. A. Neufeld.*

Russwurm: Die Zersetzlichkeit verdünnter Kaliumnitritlösungen. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 518.

Die bei der Bestimmung von salpetriger Säure im Wasser nach der Kriegs-Sanitäts-Ordnung gebräuchliche Kontrolflüssigkeit enthält 0,0024 g Kaliumnitrit im Liter. Bei der kolorimetrischen Bestimmung wird diese Lösung noch mit dem 19-fachen Volumen Wasser verdünnt. In Folge der Verdünnung ist diese Kontrolflüssigkeit sehr unbeständig und giebt nach längerem Aufbewahren keine oder nur geringe Blaufärbung, einerlei ob man sie im Lichte oder im Dunkeln, unter Abschluss oder bei Zutritt von Luft aufbewahrt. Verf. empfiehlt daher, koncentrirtere Lösungen vorräthig zu halten und bei Bedarf zu verdünnen. Eine etwa $1^1/_2$ Jahre alte Lösung, welche 0,048 g Kaliumnitrit im Liter enthält, also 20-mal so stark wie die oben erwähnte ist, hat sich, gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt, vollkommen unverändert gehalten. *C. A. Neufeld.*

Russwurm: Die Haltbarkeit stark verdünnter Oxalsäurelösungen. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 517—518.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die verschiedenen zur Haltbarmachung der $^1/_{100}$-N.-Oxalsäurelösungen gemachten Vorschläge; es wurden geprüft: 1. reine Oxalsäurelösung, 2. Oxalsäure in Chloroformwasser gelöst, 3. Oxalsäurelösung mit Schwefelsäure versetzt, 4. Kaliumbioxalatlösung, 5. Lösung von neutralem oxalsauren Kalium. Von diesen wurde die zweite verworfen, weil das Chloroform störend bei der Titration wirkte. Jede der vier Lösungen wurde in zwei Theile getheilt; ein Theil blieb im Dunkeln, der andere im zerstreuten Tageslichte $4^1/_2$ Monate stehen. Zur Verwendung gelangten weisse, mit Pergamentpapier sorgfältig verbundene Glasstöpselflaschen, die zu $^3/_4$ gefüllt waren.

Art der Lösung	Menge der in 1 Liter enthaltenen Oxalsäure	Nach $4^1/_2$-monatigem Stehen im Lichte	Abnahme	Nach $4^1/_2$-monatigem Stehen im Dunkeln	Abnahme
Oxalsäurelösung ohne Zusatz	0,4517	0,4416	0,0101	0,4248	0,0269
Oxalsäurelösung mit 50 ccm Schwefelsäure in 1 Liter	0,4508	0,4421	0,0087	0,4410	0,0098
Kaliumbioxalatlösung	0,4526	0,4164	0,0362	0,4216	0,0310
Lösung von neutralem oxalsaurem Kali	0,6318	0,5221	0,1097	0,5207	0,1111

Demnach hat die mit Schwefelsäure versetzte Lösung am wenigsten, die Lösung von neutralem oxalsauren Kali am meisten abgenommen. Sehr auffallend ist, dass die Abnahme bei den dunkel aufbewahrten Lösungen grösser ist als bei den dem Lichte ausgesetzten. *C. A. Neufeld.*

A. Jolles und **F. Neurath:** Eine neue kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure. — Monatshefte für Chemie 1898, **19**, 5—15; Pharm. Centralh. 1898, **39**, 380.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Natrium- oder besser mit Kalium-molybdat, da dieses eine intensivere Gelbfärbung liefert, vermischt und bei 80° C.

beobachtet, da bei dieser Temperatur der Farbenton am stärksten ist. Das Verfahren ist folgendes: 20 ccm der zu untersuchenden, vollständig farblosen Flüssigkeit, deren Phosphorsäuregehalt höchstens 0,001 g betragen darf, werden mit 1 ccm des Molybdänreagens (8 g Kaliummolybdat in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Salpetersäure vom Spez. Gew. 1,2 gemischt) versetzt. Gleichzeitig mischt man in genau gleich weiten Probirröhren je 20 ccm destillirtes Wasser mit so viel Natriumphosphatlösung, dass der Phosphorsäuregehalt 0,001, 0,00075 etc. g beträgt, setzt das Reagens zu, erhitzt im Wasserbade auf 80° und vergleicht die Färbungen. Die Methode gestattet noch Messungen bis 0,002 mg. Gegenwart anorganischer Salze übt meist keinen nachtheiligen Einfluss aus. Bei Wässern, welche reich an Eisen und Kieselsäure sind, ist jedoch das Verfahren weniger genau. *J. Mayrhofer.*

B. W. Gerland: Anwendung von Hyposulfit zur Titration, besonders für die Bestimmung von Sauerstoff im Wasser und Abwasser. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 340—342.

Zur Ausführung der Bestimmung dient der vom Verf. modificirte Apparat von Tiemann-Preuss; die Einhaltung der einzelnen Vorschriften ist für die Genauigkeit der Analyse von grosser Wichtigkeit; dieselben finden sich in der Abhandlung eingehend beschrieben. Zur Verdrängung der Luft aus dem Apparat dient Leuchtgas, welches sauerstofffrei gemacht wird, indem man es durch ein glühendes Eisenrohr mit Kupferspähnen leitet. Ausser der vom Verf. im Jahre 1896 in obiger Zeitschrift beschriebenen Hyposulfitlösung benöthigt man eine Lösung von Indigotin-Sulfonsäure von bekanntem Gehalte. Zu deren Herstellung wird reiner Indigo mit Salzsäure behandelt, nach dem Waschen mit schwacher Natronlauge oder Ammoniaklösung digerirt und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle werden mit Benzol gewaschen, getrocknet, mit Salzsäure erwärmt, oberflächlich abgewaschen und dann einige Stunden lang mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ammoniumpersulfat in saurer Lösung digerirt, mit Wasser und verdünntem Ammoniak gewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol behandelt. Das bei 110° getrocknete Präparat ist jetzt wahrscheinlich reines Indigotin; die Farbe seiner Lösung in Schwefelsäure schlägt, nach dem Neutralisiren mit Soda, auf Zusatz von Hyposulfit in reines Gelb um. Von diesem trockenen Präparate werden 1,6375 g in koncentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg Sauerstoff. Die Ausführung der Methode ergiebt sich aus der Beschreibung des Apparates, wegen deren wir auf das Original verweisen. Das Verfahren ist zwar sehr umständlich, soll aber befriedigende Resultate geben. *C. A. Neufeld.*

Victor Ludwig: Ein Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwässer. — Oesterr. Chem. Ztg. 1899, **2**, 65—66.

Der Apparat Fig. 4 besteht aus einem cylindrischen Glasgefässe, a, das 16 cm lang und 4 cm weit ist, sich pipettenartig nach oben und unten zu verjüngt und dort durch die Glashähne b und c absperrbar ist. Oben ist das Rohr über dem Hahne auf 2 cm erweitert, in die Erweiterung, d, ist ein 12 cm langes Kaliröhrchen, e, eingeschliffen Das untere Ende des Apparates, f, kann durch eine Kappe, g, verschlossen werden, die aufgeschliffen und 4,5 cm lang ist. Als Pyknometer dient der Raum a nebst den zwei Hahnbohrungen. Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt:

Die Flasche mit dem Wasser, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll, wird in ein geräumiges, mit einer Mischung von Wasser und Eis angefülltes

Gefäss gestellt. Wenn die Abkühlung so weit gediehen ist, dass man kein Entweichen von Gasblasen mehr zu befürchten hat, wird die Flasche entkorkt und mit einem Stöpsel verschlossen, der in einer Bohrung ein Thermometer trägt. Man beobachtet nun von Zeit zu Zeit den Thermometerstand, bis derselbe konstant geworden ist, was, wenn die Flasche nicht mehr als einen Liter fasst, sicher in 5 Stunden eintritt. Gleichzeitig mit der Flasche werden in das Eiswasser zwei sorgfältig im Innern gereinigte, durch Glasklötze an ihren Enden verschlossene Kautschukschläuche gelegt. Ebenso wird auch der Apparat nach vorheriger genauer Wägung (zum Wägen wird derselbe an Drahthaken aufgehängt) in das Eis getaucht. Das Kaliröhrchen, welches in seinem eingeschliffenen unteren Theile h eingefettet sein muss, und die Kappe g, die ebenfalls im Inneren mit Vaseline bestrichen ist, werden separat auf die Wagschale gelegt. Nach dem Wägen wird das Kaliröhrchen am oberen Ende, i, durch eine Kautschukkappe, bei h durch einen Stöpsel verschlossen. Ohne Kalirohr und Kappe wird sodann der Apparat in's Eis getaucht, nachdem man d durch einen Kautschukstöpsel verschlossen, die Hähne vertikal gestellt und über das Ende f einen ungefähr 30 cm langen Kautschukschlauch gezogen hat; das andere Ende desselben bleibt durch ein Glasklötzchen verschlossen. Sinkt die Temperatur des Mineralwassers nicht mehr, so wird der Kork mit dem Thermometer aus dem Flaschenhalse entfernt und daselbst folgende Vorrichtung (Fig. 5) befestigt: Durch einen Kork geht eine dickere Glasröhre, a', die nicht in das Wasser taucht; durch dieselbe läuft, oben bei e' eingeschmolzen, bis zum Boden der Flasche ein oben umgebogenes, dünneres Rohr, b'; unmittelbar oberhalb des Korkens, bei d', ist an a' das Seitenrohr c' angeschmolzen. An dieses Rohr c' wird einer von den eingekühlten Kautschukschläuchen angesteckt, der andrerseits mit einem Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung gebracht wird. An dem oben rechtwinkelig umgebogenen Ende f' des langen dünnen Rohres befestigt man den zweiten Schlauch, dessen anderes Ende bereits an dem Röhrchen f des Pyknometers steckt. Nun hebt man letzteres, ohne den Schlauch zu knicken, aus dem Kühlgefäss empor, öffnet den Gasometer und senkt langsam das Pyknometer. Das Wasser steigt allmählich in demselben empor und, indem die Gefässwand gleichsam über die Flüssigkeitssäule hinübergezogen wird, vermeidet man jede Erschütterung des Wassers und Entbindung von Gasbläschen. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit oben ausgelaufen ist, schliesst man die Hähne, trocknet sorgfältig d mit Handtuch und Filtrirpapierröllchen aus, passt dann rasch das Kaliröhrchen ein und stellt den oberen Hahn senkrecht. Sodann trocknet man das Röhrchen f in- und auswendig sehr sorgfältig, steckt die Kappe über dasselbe und stellt auch den unteren Hahn vertikal. Nachdem man noch den ganzen Apparat vollständig mit Filtrirpapier gereinigt und getrocknet hat, stellt man denselben neben die Wage; zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit wird an das Röhrchen i noch ein Chlorcalciumrohr angefügt. In dem Maasse wie das Wasser sich erwärmt, entweichen Kohlensäurebläschen, die aber beim Passiren des Kaliröhrchens von dem Aetzkali gebunden werden. Der Apparat soll 12 Stunden im Wägezimmer stehen,

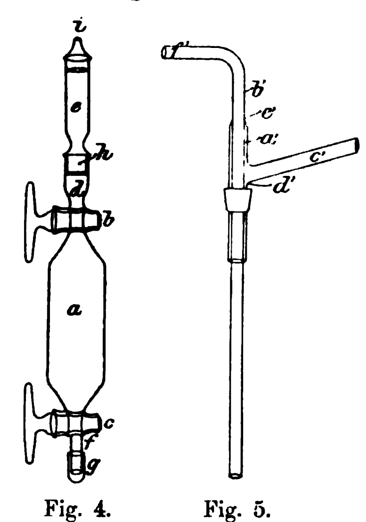


Fig. 4. Fig. 5.

bevor man ihn noch einmal mit einem trockenen Tuche gründlich abwischt und wägt. Die Bestimmung der das Pyknometer bei der Temperatur des Eiswassers erfüllenden Menge an destillirtem Wasser wird in derselben Weise ausgeführt. *C. A. Neufeld.*

Robert Meldrum: Einwirkung von Wasser und Salzlösungen auf metallisches Eisen. — Chem. News 1898, **78**, 202—203.

Bringt man glänzenden Eisendraht in Wasser irgend welcher Art, auch destillirtes, so bildet sich sofort eine weisse Wolke um das Metall; nach etwa 15 Minuten wird das ganze Wasser weiss getrübt, dann gelb und in 3—4 Stunden setzt sich ein gelber Niederschlag zu Boden. Wenn die Oberfläche des Eisendrahtes gross ist und Luft hinzutreten kann, so bedeckt sich die Innenwand der Flasche mit einem irisirenden Häutchen, von dem sich glänzende Flitterchen ablösen; woraus diese Masse besteht, konnte Verf. nicht feststellen. Auch in völlig sterilem Wasser und in Abwesenheit von Ammoniak und Kohlensäure tritt die Oxydation des Eisens ein. Dagegen waren in allen Versuchen wenigstens kleine Mengen Sauerstoff zugegen; der Verf. lässt es daher dahingestellt, ob das Wasser selbst oder der gelöste Sauerstoff das Eisen angreift. In Lösungen von Kaliumhydrat, Natriumhydrat, Natriumperoxyd, Calciumhydrat, Baryumhydrat, Strontiumhydrat blieb blankes Eisen wochenlang völlig unverändert. In Ammoniak und den Lösungen verschiedener alkalischer Natron- und Kalisalze (der Kohlensäure, Borsäure und der verschiedenen Phosphorsäuren) wurde das Eisen angegriffen, und zwar von den Kalisalzen mehr als von den Natronsalzen; sehr stark veränderte es sich in den Alkalibikarbonatlösungen. *K. Windisch.*

Robert Meldrum: Einwirkung von Wasser auf metallisches Kupfer und Blei. — Chem. News 1898, **78**, 209—210.

Einwirkung von Wasser auf Kupfer. Ein 7 Fuss langer blanker Kupferdraht von $^1/_{16}$ Zoll Durchmesser wurde in 100 ccm Wasser gelegt. 100000 Theile dreier gewöhnlicher Wässer lösten in 24 bezw. 94 Stunden 0,099, 0,023 und 0,0825 Theile Kupfer, von Ammoniak und Kohlensäure freies Wasser in 115 Stunden 0,1925 Theile Kupfer, destillirtes Wasser in 5 Monaten 0,055 Theile Kupfer. Ein Absatz aus einem mehrere Jahre in Gebrauch befindlichen Kupferkessel enthielt 0,006 % Kupfer. — Einwirkung von Wasser auf Blei. Zu den Versuchen wurden Bleiröhren von 2 Fuss Länge und $^1/_2$ Zoll lichter Weite verwendet, die an einer Seite geschlossen waren; die Röhren wurden mit dem Wasser gefüllt und letzteres häufig umgeschüttelt. Weiches Wasser (von 3,5° Gesammthärte und 3,2° bleibender Härte) löste 30—160 mal mehr Blei auf als hartes Wasser (von 18,6° Gesammthärte und 5° bleibender Härte); 100000 Theile des ersteren lösten in $^1/_2$—120 Stunden 2,38—3,97, des letzteren 0,021 bis 0,099 Theile Blei. Durch kleine Mengen Kohlensäure wurde die Blei lösende Kraft des weichen Wassers nicht verändert; als es mit Kohlensäure gesättigt wurde, löste es mehr Blei auf. Wurde das mit Kohlensäure gesättigte weiche Wasser mit gefälltem kohlensaurem Kalk geschüttelt, so löste es nach dem Abgiessen nur wenig Blei auf; ebenso wirkte ein Zusatz von Kalkwasser zu dem weichen Wasser. Durch Schütteln des weichen Wassers mit gefälltem kohlensaurem Kalk oder Filtriren durch Marmor wurde seine Blei lösende Wirkung gänzlich aufgehoben. *K. Windisch.*

Jas. Lewis Howe und **J. L. Morrison:** Einwirkung von hartem Wasser auf gewisse Metalle. — Journ. Amer. chem. Soc. 1899, **21**, 422—425.

Das zu diesen Versuchen verwendete Wasser entstammte der Leitung von Lexington, Va., und enthielt in 100000 Theilen u. a. 7,30 Theile Kalk, 4,065 Theile

Magnesia, 30,19 Theile Kohlensäure, 0,212 Theile Schwefelsäure, Spuren von Chlor u. s. w. Verff. untersuchten die Einwirkung dieses Wassers auf verschiedene Metalle bei Anstellung von Kontrollversuchen mit destillirtem Wasser. Die Anordnung der Versuche war folgendermaassen: Die Metalle wurden in Form dünner Streifen angewandt, mit Ausnahme des Messings, welches in Drahtform zur Anwendung kam. Die Oberfläche wurde gründlich gereinigt, und Gewicht und Oberfläche festgestellt. Jedes Metall wurde mit Leitungswasser und mit destillirtem Wasser einmal in einer ganz gefüllten dicht verkorkten Flasche, und einmal in einem offenen Topfe stehen gelassen; in letzterem wurde das verdunstete Wasser immer wieder ersetzt. Die Temperatur betrug zwischen 10 und 25°. Nach 4-monatiger Einwirkung wurden die Metalle oberflächlich gereinigt und gewogen. Ausserdem wurde noch je ein Bündel Messingdraht 3½ Monate lang in die Röhren hinter 2 Wasserleitungshähnen eingelegt, von denen einer ziemlich ununterbrochen, der andere weniger häufig benutzt wurde. Verff. prüften das Verhalten von Messing, Zink, Kupfer, Eisen, Blei und Aluminium. Die einzelnen Resultate finden sich in der Originalarbeit ausführlich zusammengestellt. Das Ergebniss der Untersuchungen lässt sich in Folgendem zusammenfassen: 1. Ein Wasser vom Charakter des angewandten — mit hohem Gehalt an Kohlensäure, viel Magnesia, wenig Sulfaten und Spuren von Chlor — wirkt stark ein auf Zink, weit stärker als destillirtes Wasser; es scheint das Zink im Messing zu lösen, wobei letzteres erheblich korrodirt wird. Hierdurch erklärt sich die Wirkung eines solchen Wassers auf Bronzeleitungshähne etc. 2. Die Härte eines solchen Wassers bietet keinen Schutz gegen seinen Angriff auf Blei; es löst von diesem Metall ungefähr halb so viel als destillirtes Wasser unter Luftabschluss. 3. Bei Luftabschluss ist die Einwirkung des vorliegenden Wassers auf Eisen verhältnissmässig gering. 4. Aluminium bietet einem derartigen Wasser vollständigen Widerstand. Dasselbe gilt von Nickel. *C. A. Neufeld.*

U. Antony: Versuche mit Trinkwässern, welche Bleiröhren durchlaufen haben. — Gazz. Chim. Ital. 1898, **28**, II, 135—139.

Verf. setzte seine Versuche über den Einfluss der verschiedenen Salze auf die Bleilösung durch Wasser fort. Nach seinen Versuchen ergiebt sich, dass Trinkwässer stets Blei lösen und mit sich führen und zwar um so mehr, je ärmer sie sind an gelösten Salzen. Kalkhaltige Wässer von bleibender Härte lösen mehr Blei als kalkhaltige von vorübergehender Härte. In sehr geringem Maasse lösen alkalische Wässer das Blei auf. Bei Trinkwässern, welche stark Krusten bilden, ist die Wirkung des Wassers auf das Blei nur gering, dagegen bilden die Calcium- und Magnesiumplumbite, da sie in Wasser löslich sind, keinen Schutz gegen den Angriff der Bleiröhren. *G. Paris.*

Tergast: Ursache und Verhütung des Bleiangriffs durch Leitungswasser nach Erfahrungen bei der städtischen Wasserleitung in Emden. — Zeitschr. f. Medicinal-Beamte, 1899, **12**, 165—180; Chem. Centrbl. 1899, I, 943.

Das in Emden zur Wasserversorgung verwendete Wasser ist ein weiches Grundwasser, welches aber die unangenehme Eigenschaft besitzt, beim Stehen in Bleiröhren in Folge seines hohen Gehaltes an freier Kohlensäure Blei zu lösen. Bleimantelröhren erwiesen sich am widerstandsfähigsten gegen den Angriff des Wassers, weniger die verzinnten oder geschwefelten oder reinen Bleiröhren. Verf. vermuthet, dass die Bleiabgabe seitens der Mantelröhren an den Löthstellen geschieht. Um die bleilösende Wirkung des Wassers, welche auf der Gegenwart der freien Kohlensäure beruhte, zu

beseitigen, wurden Versuche nach dem Vorgange von Heyer durch Zusatz von Kalkspath unternommen, ohne jedoch einen Erfolg zu erzielen. Zu erwähnen ist noch, dass das Wasser beim Stehen in verzinkten Eisenröhren grosse Mengen Zink aufnahm. Die Bleiaufnahme konnte schliesslich dadurch verhütet werden, dass man dem Wasser Natriumdikarbonat zusetzte; Natriumkarbonat verhinderte die Bleiaufnahme nicht ganz. Durch das Dikarbonat bedeckt sich das Bleirohr mit einer sehr fest haftenden weissen Schicht, welche die Bleiaufnahme verhindert. *C. A. Neufeld.*

A. Calmette: Mittheilung über die industrielle Sterilisation von Trinkwässern durch Ozon (Verfahren und Apparate von Marmier und Abraham.) — Ann. Inst. Pasteur 1899, **13**, 344—357; Chem. Centrbl. 1899, I, 1253.

Verf. theilt die Versuche mit, welche auf Veranlassung der Stadt Lille behufs Prüfung des oben bezeichneten Verfahrens der Sterilisation von Wasser durch eine Kommission ausgeführt waren. Die erhaltenen Resultate gipfeln vornehmlich darin, dass das Verfahren alle bisher zu gleichem Zwecke empfohlenen und auf dem gleichen Princip beruhenden Verfahren übertrifft. Die Anordnung, Bedienung und Regulirung der erforderlichen Apparate soll eine sehr einfache und sichere sein. Alle pathogenen Bakterien und die Saprophyten, welche man gewöhnlich in Wässern findet, wurden beim Durchgang durch die Ozonkolonne getödtet. Nur die Sporen von Bacillus subtilis erwiesen sich als widerstandsfähig, was aber für die Beurtheilung des Verfahrens deshalb nicht von Bedeutung ist, weil diese Keime bei der Verwendung des Trinkwassers nicht in Betracht kommen. 5—6 mg Ozon reichen aus, um eine beträchtliche Menge Wasser keimfrei zu machen. Die Ozonisation des Wassers bringt keine fremden Elemente in dasselbe hinein, welche etwa schädlich wirken könnten. — In chemischer Beziehung wird durch die Ozonisirung eine beträchtliche Abnahme der organischen Stoffe bewirkt. Verf. glaubt sogar, dass durch die Zuführung von Sauerstoff, welcher sich aus dem Ozon zurückbildet, zum Wasser letzteres gesünder und angenehmer für den Trinkgebrauch werde, ohne dass nützliche Mineralstoffe dadurch entfernt würden. Es wird deshalb von der Kommission diese Methode der Stadt Lille empfohlen, welche das Wasser aus dem Emmerin zu ihrer Versorgung entnehmen will. Dasselbe soll zuerst durch Sand filtrirt und dann mit Ozon sterilisirt werden. *C. A. Neufeld.*

G. Giorgis und G. Feliciani: Beitrag zur technischen Analyse und zum Weichmachen des Kesselspeisewassers. — Gazz. chim. Ital. 1899, **29**, I, 152—167.

Verff. verwerfen zu technischen Untersuchungen die Härtebestimmung mittels Seifenlösung und schlagen statt dessen folgendes besser befundene Verfahren vor:

$^1/_2$ l Wasser wird mit Essigsäure zur Vertreibung der Kohlensäure zum Sieden erhitzt, der Säureüberschuss mit Natronlauge nahezu neutralisirt und mit einer gemessenen Menge titrirter Natriumphosphatlösung versetzt. Dann neutralisirt man die Lösung unter Anwendung von Phenolphthaleïn bis zur schwach alkalischen Reaktion, titrirt im Filtrate des Kalk- und Magnesiumniederschlages den Ueberschuss von Phosphorsäure mit Uranacetat und berechnet daraus den Gehalt des Wassers an Kalk und Magnesia. Für besser noch halten die Verff. das Verfahren, welches von Knöfler (Liebig's Annalen d. Chemie 1875, **229**) vorgeschlagen wurde, sobald man dasselbe ein wenig verändert und in folgender Weise verfährt:

Man kocht das Wasser zur Vertreibung der Kohlensäure mit Salzsäure, neutralisirt dasselbe genau mit Natronlauge, setzt eine genau bekannte Menge einer $^1/_{10}$ N.-

Natronlauge hinzu, erhitzt abermals zum Sieden und fällt auf diese Weise die Magnesia. Alsdann setzt man ohne Weiteres eine gemessene Menge $^1/_{10}$ N.-Sodalösung hinzu, kocht und fällt so den Kalk. Nach dem Abfiltriren des Magnesia- und Kalkniederschlages titrirt man den noch vorhandenen Alkaliüberschuss mittels Salzsäure zurück. Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen vollständig überein mit den durch Gewichtsanalyse gewonnenen.

Zu dem Verfahren von Wehrenpfennig zur Weichmachung des Wassers, bei welchem ein Zusatz von Natronlauge gemacht wird, bemerken Verff., dass dieser Zusatz von Natronlauge nicht praktisch sei; sie ziehen vielmehr vor, dem Gehalte an Kalk und Magnesia äquivalente Mengen Aetzkalk und Natriumkarbonat zu verwenden. Auf diese Weise erhält man eine ebenso vollständige Fällung der Magnesia wie mit Natronlauge.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens wogen die Verff. den erforderlichen Aetzkalk genau ab, löschten ihn mit einer geringen Menge des zu reinigenden Wassers und gossen den gelöschten Kalk in das übrige Wasser, dem sie alsdann die berechnete Menge titrirter Sodalösung zusetzten. *G. Paris.*

Martin L. Griffin: Der vergleichende Werth gewisser Reagentien für die Entfernung von Kalk und Magnesia aus natürlichen Wässern für industrielle Zwecke. — Journ. Amer. chem. Soc. 1899, **21**, 665—678.

Verf. hat zum Zweck der Entfernung von Kalk und Magnesia aus natürlichen, zu industriellen Zwecken bestimmten Wässern die Wirkung verschiedener Reagentien studirt, welche von verschiedenen Autoren vorgeschlagen sind. Er hat folgende in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen: Natronlauge, phosphorsaures Natron, Fluornatrium, Natriumaluminat und Baryumhydroxyd. Die Versuche wurden mit je einem halben Liter Wasser angestellt; dasselbe wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einer Literflasche mit einem geringen Ueberschusse des betreffenden Reagenses versetzt, die Flasche gut verkorkt, tüchtig geschüttelt und ein bis zwei Tage stehen gelassen. Sodann wurde durch dichtes Filtrirpapier filtrirt und im Filtrate Kalk und Magnesia bestimmt. Von den Reagentien wurden Natriumhydroxyd und Fluornatrium als Normallösungen, Natriumphosphat und Baryumhydroxyd als Zehntelnormallösungen angewandt. Die Aluminatlösung wurde in der Weise dargestellt, dass 10 g reine schwefelsaure Thonerde, welche 56,68 % wasserfreies Sulfat enthielt, zu 1 Liter gelöst wurden und hierzu Natriumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion zugesetzt wurde. Zu den Versuchen dienten Lösungen verschiedener Kalk- und Magnesiasalze von bekanntem Gehalt und natürliche Wässer von verschiedener Zusammensetzung. Verf. gelangt zu folgenden Ergebnissen: Ein Gehalt von 0,020 bis 0,025 g Calciumoxyd und von 0,005 bis 0,007 g Magnesiumoxyd kann nicht vollständig entfernt werden, jedoch ist eine Verminderung desselben möglich. Für die Abscheidung von Calciumkarbonat haben sich Natronlauge und Fluornatrium als am wirkungsvollsten erwiesen, in einigen Fällen gab auch die Aluminatlösung sehr gute Resultate. Auch für Wässer, welche grosse Mengen Calciumsulfat neben Karbonat enthalten, haben sich diese Reagentien bewährt. Hingegen hat Baryumhydroxyd die Erwartungen in dieser Beziehung nicht erfüllt. Für die Entfernung von Magnesiumsalzen erwies sich ebenfalls Natronlauge als wirksamstes Mittel, fast ebenso gut ist Baryumhydroxyd, dann folgt die Aluminatlösung, während Fluornatrium praktisch ohne jeden Erfolg war. Das phosphorsaure Natron verursachte soviel Schwierigkeiten, dass auf seine Verwendung überhaupt ver-

zichtet wurde. Natronlauge ist aber nicht für alle Wässer das geeignetste Mittel. Fluornatrium ist demselben vorzuziehen bei Wässern, welche Calciumsulfat und Chlorid enthalten, während es für die Entfernung von Magnesiumsalzen werthlos ist. Barymhydroxyd leistet gute Dienste bei sauren Grubenwässern. Die von Mabery vorgeschlagene Aluminatlösung ist von sehr langsamer Wirkung; für Kalksalze ist dieselbe unbrauchbar, während sie für Magnesiumsalze anwendbar ist. Verf. hält es für zweckmässiger, die Aluminatlösung aus reiner Thonerde und Natriumhydroxyd direkt herzustellen. *C. A. Neufeld.*

A. Trillat: **Versuch über die Anwendung der Farbstoffe für die Aufsuchung der Sickerwässer. — Ann. de l'Institut Pasteur 1899, 13, 444; Chem. Ztg. 1899, 23, Rep. 180.**

Verf. vermuthete auf Grund chemischer Analyse den Zusammenhang einer Wasserversorgung, welche filtrirtes Seinewasser liefern sollte, mit einer etwa 600 m entfernten Quelle und erbrachte den Nachweis durch Färbung mit Fluoresceïn. Auch Säurefuchsin erwies sich als geeignet für diesen Zweck. Die Menge des zuzusetzenden Farbstoffes richtet sich nach der Beschaffenheit des Wassers und des Bodens, welchen dasselbe zu passiren hat. Abwässer, sowie das Fliessen durch Gräben und Dünger schwächen die Fluorescenz des Fluoresceïns und entfärben das Säurefuchsin sofort; bei letzterem tritt aber die Färbung auf Zusatz von Essigsäure wieder auf. Zur Erkennung des Fluoresceïns bedient sich Verf. des sog. „Fluoroskopes". Dieser Apparat besteht aus zwei gleichen und in gleicher Höhe an einem Stativ befestigten Röhren von 1,2 m Länge und 2 cm Durchmesser mit schwarzem Boden, deren eine mit natürlichem Wasser, die andere mit dem zu prüfenden gefüllt wird. Beobachtet man dann in der Achse jeder Röhre, so erscheint das natürliche Wasser dunkelblau, das fluoresceïnhaltige hellgrün. *C. A. Neufeld.*

A. Goldberg: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie des Wassers sowie der natürlichen und künstlichen Mineralwässer. — Chem. Ztg. 1899, **23,** 1071—1075.

Patente.

Louis Rühl in Worms a. Rh.: Eine Einrichtung zur Belebung von Leitungswasser durch Kohlensäure. D.R.P. 102 675 vom 12. August 1897 und Zusatzpatent 104 439 vom 17. Februar 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 439 und 764.

Die Belebung des Wassers mit Kohlensäure erfolgt beim Ablassen aus dem Leitungshahne. Das Wasserzutrittsventil ist durch eine mit Feder versehene Ventilspindel mit dem darunterliegenden Kohlensäureventil verbunden, hebt letzteres bei der Erreichung einer gewissen Höhe mit und lässt es vor seinem eigenen Schluss wieder unter Federdruck aufsitzen, sodass die Kohlensäure dem Wasser erst nach dem Oeffnen des Wasserzutrittsventils zuströmen kann. Das Kohlensäure- und Wassergemisch kann vor dem Austritt eine zweckmässig als Kugel gestaltete Druckkammer zum Zweck inniger Vermischung durchlaufen, aus welcher es durch enge Oeffnungen in ein zunächst nach oben gebogenes Ausflussrohr abfliesst.

Nach dem Zusatzpatent wird eine noch innigere Mischung des Wassers mit der Kohlensäure durch ein Sieb sowie dadurch erreicht, dass das Wasser der Kohlensäure entgegenströmt.

Charles Mendelson in New-Orleans, U. St. A.: Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen, insbesondere zum Sättigen von Wasser mit Kohlensäure. D.R.P. 104 099 vom 26. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 781.

Die zu sättigende Flüssigkeit wird mittels Pumpe durch ein Rohr auf ein mit Schöpfern versehenes Rad geführt und setzt dadurch das Rad in Umdrehung. Die Bewegung dieses

Rades wird unter Vermittelung von Zahnrädern auf eine mit Schöpfern versehene Kette ohne Ende übertragen, welche sich in Folge dessen um ein zweites Zahnrad dreht. Die Schöpfer dieses Zahnrades nehmen dabei beständig Flüssigkeit aus dem Behälter mit in die Höhe und entleeren sie in den oberen Theil des Behälters, in den die Kohlensäure durch ein Rohr zugeführt wird, so dass Flüssigkeit und Gas innig mit einander vermischt werden.

Paul Altmann in Pankow bei Berlin: Verfahren zur Sterilisirung von Trinkwasser mittels Broms. D.R.P. 104437 vom 24. Februar 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 686.

Das Verfahren zum Sterilisiren von Trinkwasser besteht darin, dass dem Wasser zwecks Tödtung der in ihm enthaltenen Keime freies Brom zugesetzt wird, welches nach entsprechender Einwirkungsdauer durch Ammoniak oder ein Gemisch von schwefligsaurem und kohlensaurem Natron unschädlich gemacht wird.

E. A. Stein in Schaerbeek, Belgien: Verfahren zum Sterilisiren und Reinigen von Trink- und Abwässern mittels Chlortetroxyd. D.R.P. 104438 vom 21. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 686.

Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zum Sterilisiren und Reinigen von Trink- und Abwässern. Dasselbe besteht darin, dass man dem Wasser Chlortetroxyd zusetzt.

Siegfried Simon in Wien: Verfahren zur Abscheidung des doppelkohlensauren Eisenoxyduls aus natürlichem Mineralwasser. D.R.P. 105636 vom 7. Juli 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 995.

Um das doppelkohlensaure Eisenoxydul aus natürlichem Mineralwasser auszuscheiden, ohne das Wasser in seiner sonstigen Beschaffenheit zu verändern, wird das Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre mit der zur Umwandlung des doppelkohlensauren Eisenoxyduls in unlösliches Eisenhydroxyd erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt.

Wilhelm Beckers in Kempen a. Rh.: Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern. D.R.P. 104281 vom 18. September 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 648.

Das Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus den Abwässern der Konserven-, insbesondere der Sauerkrautfabriken, besteht darin, dass man die in den Abwässern enthaltende Milchsäure mit einem geeigneten Mittel, z. B. Kalkmilch oder kohlensaurem Kalk, oder dergl. neutralisirt und durch Eindampfen der Lauge, wobei gleichzeitig die in den Abwässern enthaltenen Albuminate ausfallen oder durch geeignete Mittel koagulirt werden können, das milchsaure Salz zum Auskrystallisiren bringt. *A. Bömer.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Deutsches Reich. Verzeichniss der Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, an denen die nach § 16, Absatz 1, Ziffer 4 und Absatz 4 der Prüfungsvorschriften für Nahrungsmittelchemiker vorgeschriebene $1^1/_2$jährige praktische Thätigkeit in der technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln zurückgelegt werden kann.

Das chemische Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes zu Berlin.

Preussen. 1) Das chemische Untersuchungsamt der Stadt Altona.

2) Das mit der landwirthschaftlichen Hochschule in Beziehung stehende Institut für Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation zu Berlin.

3) Das hygienisch-chemische Laboratorium bei dem medicinisch-chirurgischen Friedrich-Wilhelms-Institut zu Berlin.

4) Das chemische Institut der Universität Bonn.

5) Die landwirthschaftliche Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für Rheinpreussen in Bonn.

6) Die agrikulturchemische Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schlesien zu Breslau.

7) Das städtische chemische Untersuchungsamt zu Breslau.

8) Die Kontrollstation des land- und forstwirthschaftlichen Hauptvereins zu Göttingen.

9) Das hygienische Institut der Universität Halle a. S.

10) Die Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Sachsen zu Halle a. S.

11) Das städtische Lebensmitteluntersuchungsamt zu Hannover.

12) Das der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein unterstehende Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein zu Kiel.

13) Die Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Ostpreussen zu Königsberg i. Ostpr.

14) Das pharmaceutisch-chemische Institut der Universität Marburg.

15) Die landwirthschaftliche Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für den Regierungsbezirk Cassel zu Marburg.

16) Die landwirthschaftliche Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Westfalen zu Münster i. W.

17) Das chemische Laboratorium der Professoren Dr. Heinrich Fresenius, Dr. Wilhelm Fresenius und Dr. Ernst Hintz zu Wiesbaden.

Bayern. 1) Das pharmaceutische Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

2) Die Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Erlangen.

3) Das pharmaceutische Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.

4) Das gährungschemische Laboratorium der technischen Hochschule zu München.

5) Das Laboratorium der mit der technischen Hochschule zu München verbundenen landwirthschaftlichen Centralversuchsstation zu München.

6) Die Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu München.

7) Das technologische Institut der Universität Würzburg.

8) Die Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Würzburg.

Sachsen. 1) Die chemische Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden.

2) Das hygienische Institut der Universität Leipzig.

3) Das Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.

4) Die landwirthschaftliche Untersuchungsstation zu Möckern.

5) Die agrikulturtechnische Versuchsstation zu Pommritz.

Württemberg. 1) Das Laboratorium des technologischen Instituts der Akademie zu Hohenheim.

2) Die landwirthschaftlich-chemische Versuchsstation der Akademie zu Hohenheim.

3) Die chemische Abtheilung des hygienischen Laboratoriums des Kgl. Medicinalkollegiums zu Stuttgart.

4) Das chemische Laboratorium der Centralstelle für Gewerbe und Handel zu Stuttgart.

5) Das Laboratorium für chemische Technologie der technischen Hochschule zu Stuttgart.

6) Das chemische Laboratorium der Stadt Stuttgart.

Baden. 1) Die städtische Anstalt zur Untersuchung von Lebensmitteln zu Freiburg i. B.

2) Die städtische Anstalt zur Untersuchung von Lebensmitteln zu Heidelberg.

3) Die Lebensmittelprüfungsstation der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

4) Die Grossherzogliche landwirthschaftlich-chemische Versuchsanstalt zu Karlsruhe.

Hessen. 1) Die Grossherzogliche Prüfungs- und Auskunftsstation für die Gewerbe zu Darmstadt.

2) Das chemische Untersuchungsamt zu Darmstadt.

3) Die pharmaceutische Abtheilung des chemischen Laboratoriums der Universität Giessen.

4) Das chemische Untersuchungsamt für die Provinz Oberhessen zu Giessen.

5) Das chemische Untersuchungsamt für die Provinz Rheinhessen zu Mainz.

6) Das chemische Untersuchungsamt zu Offenbach a. M.

Mecklenburg-Schwerin. 1) Die pharmaceutische Abtheilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Rostock.

2) Die agrikulturchemische Abtheilung der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Rostock.

Braunschweig. 1) Das Laboratorium für Zucker-, Stärke- und Gährungstechnik der technischen Hochschule zu Braunschweig.

2) Das Laboratorium für pharmaceutische Chemie und Nahrungsmittelchemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.

3) Die landwirthschaftliche Versuchsstation des landwirthschaftlichen Centralvereins für das Herzogthum Braunschweig zu Braunschweig.

Anhalt. Das öffentliche Laboratorium des Chemikers Dr. Karl Heyer zu Dessau.

Bremen. Das chemische Staatslaboratorium zu Bremen.

Hamburg. 1) Das chemische Staatslaboratorium zu Hamburg.

2) Das hygienische Institut zu Hamburg.

Elsass-Lothringen. 1) Die Kaiserliche landwirthschaftliche Versuchsstation zu Kolmar.

2) Das chemische Laboratorium der Kaiserlichen Polizeidirektion zu Metz.

3) Das chemische Laboratorium der Kaiserlichen Polizeidirektion zu Strassburg.

4) Das hygienisch-bakteriologische Institut der Universität zu Strassburg.

Oesterreich. Verordnung des Justizministeriums, betr. die Handhabung des Lebensmittelgesetzes, vom 19. Mai 1899. — Oesterr. Sanitätswesen 1899, **11**, 362; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 1136—1137.

Einzelne Gerichte sind bei Einbringung der Gebühren der Lebensmitteluntersuchungsanstalten nicht entschieden genug vorgegangen, was eine Belastung der Dotation dieser Anstalten zur Folge gehabt hat. Letztere sollen die Kosten der technischen Untersuchungen dem Gerichte bei Gelegenheit der Strafanzeige bekannt geben. Diese Kosten bilden einen Theil der Kosten des Strafverfahrens. Eine Uneinbringlichkeit derselben wird nicht vorkommen, wenn man darauf ausgeht, nicht untergeordnete Organe eines Händlers, sondern die Urheber der Fälschungen oder schädlichen Herstellungen zur Verantwortung zu ziehen. Von dem Ergebnisse des Strafverfahrens sollen die Untersuchungsanstalten auf jeden Fall verständigt werden. Schliesslich werden die Gerichte und Staatsanwaltschaften auf die Nothwendigkeit hingewiesen, der Bevölkerung den Ernst der Strafbestimmungen vor Augen zu führen.

Fleisch und Fleischwaaren.

Urtheil des Reichsgerichts betr. Fleischkonservenessenz, vom 3. November 1896. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, Beil. **IV**, 414*—415*.

Nach dem Genuss von gehacktem Rindfleisch, das mit Fleischkonservenessenz behandelt war, hatten sich bei zwei Erwachsenen Erbrechen, Kopf- und Magenschmerzen gezeigt. Die Essenz enthielt im Liter 96,83 g schweflige Säure, so dass bei vorschriftsmässigem Gebrauch derselben auf 1 kg Fleisch 0,2674 g schweflige Säure kamen und von der schwerer erkrankten Person höchstens 0,027 g genossen waren. Auf so geringe Mengen schwefliger Säure konnten die Erkrankungen nicht zurückgeführt werden. Der betreffende Schlächter wurde daher seitens des Vorderrichters von der Anklage der Herstellung und des Verkaufs gesund-

heitsschädlicher Nahrungsmittel freigesprochen, aber wegen Nahrungsmittelverfälschung verurtheilt. Seine Revision blieb erfolglos. Nach dem Urtheile des Reichsgerichts ist eine Verfälschung angenommen worden, weil der Angeklagte dem Fleische den Schein einer besseren Beschaffenheit, als ihm zugekommen sei, verliehen, und weil er demselben einen gegenüber dessen normalem und zu erwartendem Stoffgehalte fremdartigen Zusatz gegeben habe. Es sei festgestellt worden, dass er die Essenz beigemischt habe, um dem nicht mehr frischen Fleische den Anschein von frischem zu geben und das Publikum, welches frisches Fleisch zu erhalten begehrt habe, über den Mangel der Frische zu täuschen. Das angewandte Mittel habe die Wirkung, das Fleisch frisch zu erhalten, nicht gehabt, vielmehr nur die Wirkung, dem Fleische die Farbe des frischen zu erhalten.

Preussen. Landkreis Essen. Polizeiverordnung, betr. den Mehlzusatz zu Würsten, vom 28. März 1896. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 684.

Von Metzgern und Verkäufern feilgebotene und verkaufte Wurst darf nur einen bestimmten Mehlgehalt haben, nämlich gekochte Fleischwurst höchstens 4, Blut- und Leberwurst bis zum Preise von 0,70 M. für 0,5 kg höchstens 5 % Mehl (§§ 1, 2), Plock-, Cervelat-, Salami-, Brat- und Mettwurst, ferner Blut- und Leberwurst zum Preise von mehr als 0,70 M. für 0,5 kg müssen von Mehlzusatz frei sein (§ 3). Mehlhaltige Wurstsorten dürfen nur unter der Bezeichnung „Wurst mit Mehlzusatz“, welche über den Würsten deutlich sichtbar angebracht sein muss, verkauft werden (§ 4).

Eine gleichlautende Polizei-Verordnung ist am 14. März 1896 (ebd. 908—909) für die Stadt Essen erlassen worden.

Die auf denselben Gegenstand bezügliche Polizei-Verordnung des Oberbürgermeisters zu Krefeld vom 8. August 1896 (ebd. 684) weicht nur darin ab, dass die Preisgrenze für Blut- und Leberwurst auf 0,60 M. für 0,5 kg festgesetzt ist.

Milch und Käse.

Preussen. Oppeln. Polizeiverordnung betr. den Verkehr mit Milch, vom 4. März 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 816—817.

Frische Kuhmilch darf als Vollmilch mit mindestens 2,5 % Fett und 1,028—1,034 specifischem Gewicht, als Halbmilch (durch Mischen von voller mit entrahmter Milch, oder durch theilweises Entrahmen gewonnen) mit mindestens 1,5 % Fett und 1,030 specifischem Gewicht oder als Magermilch mit desgleichen mindestens 0,15 und 1,032 in den Verkehr gebracht werden (§ 1). Milch, Rahm, Butter- und Sauermilch sind vom Verkehr ausgeschlossen, wenn sie a) blau, roth oder gelb gefärbt, mit Schimmelpilzen besetzt, bitter, schleimig oder angesäuert sind, Blutstreifen oder Blutgerinnsel enthalten, b) bis zum fünften Tage nach dem Abkalben gewonnen sind, c) von Kühen stammen, die an Krankheiten leiden, welche an sich oder in Folge der verabreichten Medikamente die Milch wesentlich verändern, d) Konservirungsmittel oder andere fremdartige Stoffe als Zusätze erhalten haben (§ 2). Der gewerbsmässige Verkauf von Milch, Rahm, Butter- oder Sauermilch ist der Polizeiverwaltung anzuzeigen (§ 3). Gefässe, aus denen diese Produkte fremdartige oder gesundheitsschädliche Stoffe aufnehmen können, sind ausgeschlossen. Die Gefässe müssen rein gehalten, Standgefässe mit festschliessendem Deckel verschlossen, die aus geschlossenen Milchwagen leitenden kupfernen oder messingenen Krähne gut verzinnt sein und innen rein gehalten werden (§ 4). Auf Gefässen mit den in § 1 bezeichneten Milchsorten ist die betreffende Sorte in deutlicher, nicht abnehmbarer Schrift anzugeben, ebenso auf der Wagenwand geschlossener Milchwagen über den Krähnen. Die linke Vorderseite aller Milchwagen soll den Namen des Verkäufers aufweisen (§ 5). Beim Strassenverkauf von Milch, Rahm, Butter- oder Sauermilch dürfen die Händler nicht Gefässe mit Wasser bei sich führen (§ 6). Die Aufbewahrung dieser Erzeugnisse soll nur in sorgfältig gelüfteten, rein gehaltenen, nicht als Schlaf- oder Krankenzimmer benutzten oder mit solchen in unmittelbarer Verbindung stehenden Räumen zulässig sein. An ansteckenden Krankheiten leidende oder mit derartig Erkrankten in Berührung kommende Personen dürfen sich mit dem

Vertriebe von Milch etc. nicht beschäftigen (§ 7). Besitzer von Kühen, deren Milch etc. in Oppeln feilgehalten wird, müssen sich die veterinärärztliche Untersuchung ihres Viehbestandes jederzeit gefallen lassen (§ 8). Beanstandete Milch kann konfiscirt oder zum Zwecke der Vernichtung beschlagnahmt werden (§ 9).

Kiautschou. Verordnung des Gouverneurs betr. den Verkehr mit Milch, vom 4. Juni 1899. — Marineverordn.-Bl. Anh. 1899, XIII; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 934.

Besitzer von Milchvieh, welche die von demselben gewonnene Milch im Polizeibezirk Tsintau in den Verkehr bringen wollen, haben der Ortspolizeibehörde Anzeige zu erstatten. Die Kontrolle des von letzterer benachrichtigten Sachverständigen erstreckt sich auf Untersuchung der Thiere und Milch, sowie auf Ueberwachung der Haltung, Pflege und Fütterung der Thiere. Von der Milchgewinnung ausgeschlossen sind Thiere, welche wegen Krankheit eine zur menschlichen Nahrung ungeeignete Milch liefern. Die Ortspolizeibehörde hat für unschädliche Beseitigung der Milch oder Entfernung der kranken Thiere aus dem Bestande zu sorgen.

Butter, Speisefette und Oele.

Bayern. München. Bekanntmachung betr. künstlich gefärbte Fette, vom 10. Juni 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 702.

Unverfälschte Fette bestimmter Thier- oder Pflanzenarten, z. B. Rinderfett, Oleomargarin, Schweinefett, Kokosnussfett, welche künstlich gefärbt und damit dem Butterschmalz ähnlich gemacht werden, fallen unter den Begriff „Margarine" und sind im gewerblichen Verkehr entsprechend zu behandeln. Der Gebrauch von allgemeinen Bezeichnungen oder Phantasienamen, welche die Gattung des Fettes nicht unzweifelhaft erkennen lassen, wie Rollen-, Speise-, Kochfett, Butyrin, Rollin, ist im geschäftlichen Verkehr unzulässig.

Frankreich. Runderlass des Justizministers, betr. Ergänzung zum Gesetz über die Unterdrückung des Betrugs im Butterhandel und der Fabrikation der Margarine. — Journ. offic. v. 12. Juni 1899; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 728.

Sobald der zur chemischen Analyse einer Probe berufene Sachverständige seinen Bericht bei der zuständigen Gerichtsschreiberei eingereicht hat, soll er die betheiligten Parteien mittels eingeschriebenen Briefes davon in Kenntniss setzen. Der Fabrikant oder Verkäufer hat alsdann, wofern er die Analyse beanstandet, binnen zwei Tagen, den Tag der Benachrichtigung nicht mitgerechnet, eine Erklärung darüber der Gerichtsschreiberei zu behändigen. Zur Feststellung dieser Frist sollen die Sachverständigen, wenn es sich um im Auslande ansässige Importeure handelt, fortan über die eingeschriebenen Briefe von der Post eine Empfangsbestätigung verlangen und diese nach erfolgtem Eingange sofort der Gerichtsschreiberei zugehen lassen. Auch haben sie dem eingeschriebenen Briefe einen Auszug oder eine Abschrift ihres Berichts beizufügen. Die Kenntnissgabe der Berichte seitens der Sachverständigen soll mit thunlichster Beschleunigung erfolgen.

Zucker und Zuckerwaaren.

Schweiz. Kanton Basel-Stadt. Bekanntmachung betr. Stärkezuckersyrup, vom 19. Mai 1899. — Sanit.-demogr. Wochbull. d. Schweiz 1899, 807; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 912.

Die Untersuchung zahlreicher zur Verwendung in der Konditorei und in der Kunsthonigfabrikation bestimmter Stärkezuckersyrupe hat häufig einen Gehalt an schwefliger Säure ergeben. Der Verkauf und die Verwendung von schwefligsäurehaltigem Stärkezuckersyrup wird aus hygienischen Gründen verboten.

Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Schweiz. Stadt Zürich. Vorschriften betr. essbare Schwämme, vom 20. September 1898. — Die schweizerische Lebensmittelgesetzgebung, Bern 1899, 596; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 882.

Das Hausiren mit essbaren Schwämmen ist verboten. Das Feilbieten derselben ist nur an bestimmten Orten und zu bestimmten Zeiten zulässig. Auf dem angegebenen Verkaufsplatze findet eine unentgeltliche sachverständige Kontrolle der Schwämme statt. Giftige, verdächtige und verdorbene Schwämme werden konfiscirt. Vor erfolgter Kontrolle ist ein Verkauf unzulässig. In einem Korbe dürfen nur Schwämme der nämlichen Art feilgeboten werden.

Gleichartige Bestimmungen über Ort und Zeit des Feilbietens, sowie die Kontrolle der Schwämme sind in der Stadt Lausanne am 16. August 1898 (ebd.) ergangen.

Hefe.

Preussen. Ministerial-Verfügung betr. Getreidepresshefe, vom 7. November 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 1108—1109.

Die Regierungspräsidenten etc. werden angewiesen, dem im Handel vielfach vorkommenden Missbrauch des Feilbietens verfälschter oder gemischter Hefe besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, die Herstellung und den Vertrieb von Getreidepresshefe scharf überwachen und Verfälschungen von als Press-, Korn- oder Getreidepresshefe ausdrücklich bezeichneten Waaren zur Bestrafung bringen zu lassen. Es kommt dabei in Betracht, dass Presshefe ein Genussmittel im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes ist. Die Verfügung bezieht sich auf ein Gutachten des Gesundheitsamtes, dem zufolge das lange Zeit üblich gewesene Vermischen der Presshefe mit Mehl nach dem heutigen Stande der Technik nicht mehr nothwendig ist und nur aus Bequemlichkeit oder dem Streben nach einem unredlichen höheren Nutzen erfolgt. Die Verwendung von Bierhefe wird in dem Gutachten so ziemlich als aufgegeben bezeichnet. Ueberdies ist die untergährige Bierhefe gegenüber der Getreidepresshefe als ein geringwerthiges Erzeugniss für den vorliegenden Zweck anzusehen, und die neueren Untersuchungen auf dem Gebiete der Gährungschemie haben gelehrt, dass die einzelnen Hefenarten ganz wesentlich von einander abweichen und daher eine für einen bestimmten Zweck geeignete Hefenrasse keineswegs in gleicher Weise auch für andere Zwecke Verwendung finden kann.

Wein.

Bayern. Gesetz, betr. die Gewerbesteuer, vom 9. Juni 1899. — Ges.- u. Verordnungsbl. 1899, 275 ff.; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 1003—1004.

Das Gesetz enthält Bestimmungen über die Besteuerung des Verkaufs und der Herstellung von Kunstwein. U. a. ist nach Art. 31 das Rentamt berechtigt, bei Personen, welche behufs Weiterverkaufs oder zu sonstigen gewerblichen Zwecken Wein lagern, eine Besichtigung der Geschäfts- und Kellerräume vorzunehmen, hierbei die Aufschreibungen über den Lagerbestand, über Zu- und Abgang von Wein und den zu seiner Bereitung verwandten Rohstoffen einer Durchsicht zu unterstellen und den vorhandenen Weinvorräthen Proben zu entnehmen behufs der Untersuchung, ob nicht auf den Betrieb die für Kunstweine im Gewerbesteuertarif vorgeschenen Vorschriften anzuwenden seien. Mit Herstellung von Kunstwein, Handel und Vermittelung von Handelsgeschäften in solchem gewerbsmässig befasste Personen sind zu den erwähnten Aufschreibungen verpflichtet.

Bier.

Oesterreich. Verordnung der Ministerien des Handels und des Innern betr. den Flaschenbierhandel, vom 30. März 1899. — R.-G.-Bl. 1899, 109; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 780—781.

Der gewerbliche Betrieb der Abfüllung des Bieres in Flaschen zum Zwecke des Vertriebes von Flaschenbier wird an eine Koncession geknüpft (§ 1). Bewerber haben u. a. ein geeignetes Lokal als Betriebsstätte, sowie den Besitz der nothwendigen Einrichtungen und Betriebsmittel nachzuweisen (§ 2). Dieselbe Verpflichtung trifft auch alle anderen Gewerbetreibenden, welche das Abfüllen des Bieres in Flaschen betreiben (§ 4). Bierbrauer und die

zum Bierausschank berechtigten Gast- und Schankgewerbetreibenden sind ohne die erwähnte Koncession kraft ihrer Gewerbeberechtigung zum Abfüllen des Bieres berechtigt (§ 3). Der Vertrieb des Flaschenbieres in vorschriftsmässig verschlossenen Flaschen bleibt ein freies Gewerbe. Die Befugniss zu diesem Vertriebe steht den in §§ 1 und 3 genannten Gewerbetreibenden schon auf Grund ihrer Gewerbeberechtigung zu (§ 6). Dies gilt aber nicht auch für die Inhaber von Detailhandelsgewerben, welche den Handel mit Flaschenbier neben dem Verschleisse anderer Artikel betreiben. Den beabsichtigten Handel mit Flaschenbier haben sie der Gewerbebehörde anzumelden (§ 7). Als verschlossene Gefässe sind beim Flaschenbiervertrieb nur solche Flaschen anzusehen, in deren Hals ein Korkpfropf, welcher Namen oder Firma des berechtigten Abfüllers in deutlicher Brandschrift trägt, dicht und so eingesenkt ist, dass seine äussere Fläche mit dem Rande des Flaschenkopfes annähernd in einer Ebene liegt (§ 8). Flaschen mit sogenanntem Patentverschluss, bei welchem ein Porzellanpfropf mit Kautschukdichtung an einem beweglichen Drahtbügel zum Verschluss dient, sind nicht zulässig, ebensowenig solche, welche mit dem sogenannten Patentverschluss versehen waren, oder an denen sich nebst dem vorschriftsmässigen noch ein Patentverschluss befindet (§ 9). Der Gebrauch des fraglichen Patentverschlusses ist nur den zum Bierausschank berechtigten Gast- und Schankgewerbetreibenden im Verkehre mit den Konsumenten bezw. den Bierbrauern im Verkehre mit obigen Gast- und Schankgewerbetreibenden gestattet (§ 10). *A. Würzburg.*

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Geschäftsbericht des Stadtrathes der Stadt Zürich 1898. Gesundheits- und Landwirthschaftswesen.

Das Laboratorium des Stadtchemikers erledigte 10808 Untersuchungen, von denen 760 von Privaten, die übrigen von städtischen und anderen Behörden veranlasst waren. Im Ganzen wurden von 8886 Gegenständen, bei denen eine Beanstandung in Frage kam, 791 = 8,9 % beanstandet. Es wurden u. A. untersucht: 2887 Wein (12,5 % beanstandet), 2778 Milch (3,6 %), 1494 Fleisch- und Wurstwaaren (5,6 %), 1447 Wasser (5,6 %), 1130 Butter, Speisefette, Speiseöle (9,5 %), 244 Mineralwässer, Limonaden etc. (9 %), 77 Bier (9,1 %), 45 Gewürze (15,5 %), 36 Essig (34,3 %), 23 Honig (4,4 %), 101 sonstige Lebensmittel (22,6 %).

Wurstwaaren: In 27 Proben von importirtem Konservenfleisch und Wurstwaaren wurde Borsäure gefunden.

Speisefette und Oele: Wegen Verdorbenseins wurden denaturirt 226 Liter Olivenöl, 454 Liter Süssöl, 17 kg Butter, 9 kg Kunstbutter, 5 kg Schweinefett.

Gebrauchsgegenstände: Metallpfeifchen und Puppen-Essbestecke wiesen durchgängig einen höheren Bleigehalt als 10 % auf, sodass deren Verkauf untersagt wurde. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation zu Klosterneuburg im Jahre 1898. Von **Prof. Dr. L. Roesler,** k. k. Direktor.

Es wurden im Berichtsjahre insgesammt 3716 Gegenstände untersucht, von denen 900 von Behörden und 2816 von Privaten eingesandt waren; es waren davon 3255 Weinproben. Eine grosse Zunahme erfuhren die Weine, in denen Nitrate, von zugesetztem Wasser herrührend, nachgewiesen werden konnten. Uebermässig geschwefelt waren 21 Proben. An fremdartigen Zusätzen wurden nachgewiesen: 13 Salicylsäure, 10 Glycerin, 2 Saccharin, 5 Stärkezucker und 7 Theerfarben. Der Bericht enthält ferner Angaben über die wissenschaftliche Thätigkeit der Station und Tabellen über die Einzelheiten der ausgeführten Weinanalysen. *C. Mai.*

Schluss der Redaktion am 11. Februar 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. März. Heft 3.

Beiträge zur chemischen Untersuchung des Thees.

Von
Adolf Beythien, Paul Bohrisch und **Joseph Deiter.**
Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Bei dem hohen Preise des Thees und den grossen Summen, welche alljährlich für dieses in immer weitere Kreise eindringende narkotische Genussmittel ausgegeben werden, erscheint eine Verfälschung desselben ausserordentlich lohnend, indem sich schon verhältnissmässig geringe Zusätze bezahlt machen. In der That finden sich in der einschlägigen Fachlitteratur zahlreiche Angaben über beobachtete Theeverfälschungen, welche sich wie eine ewige Krankheit von einem Lehrbuche auf das andere forterben. In erster Linie wird hier stets der Ersatz der echten Blätter der Theestaude (Thea chinensis) durch ähnlich aussehende Blätter anderer Pflanzen, wie des Weidenröschens, des Steinsamens, der Rose, des Ahorns, der Weide, Platane, Esche, des Hollunders und der Erdbeere angeführt. Weidenblätter sollen schon im Ursprungslande China selbst von den Eingeborenen in sehr grossen Massen, man spricht von 200000 kg im Jahre, dem Thee zugesetzt werden; Weidenröschenblätter finden nach anderen Angaben in Russland in grossem Maassstabe als Theesurrogat, sog. Koporischer Thee, und Steinsamenblätter in Böhmen zur Herstellung des „böhmischen" oder „kroatischen" Thees Verwendung. Als andere Arten der Verfälschung geben die Lehrbücher an: Gewichtsvermehrung durch Mineralstoffe, Kohle, Graphit, ja selbst Blei- und Eisenfeilspähne und Färbung der Theeblätter zur Vortäuschung besserer Qualität. Am meisten beargwöhnt wird aber ein Zusatz von bereits gebrauchten, wieder getrockneten und künstlich gerollten Theeblättern, welcher in England eine schwungvolle Industrie darstellen soll, zu welcher die grossen Hotels und Theehäuser in London das Material liefern.

Einigermaassen auffallend musste es, im Gegensatz zu diesen Angaben der Lehrbücher, erscheinen, dass die Jahresberichte der chemischen Untersuchungsämter sowie der Nahrungsmittelchemiker, welche sich mit der planmässigen praktischen Kontrolle der Nahrungs- und Genussmittel befassen, schon seit Jahren keinerlei Mittheilungen über beobachtete Theeverfälschungen enthalten.

Immerhin erschien es wünschenswerth, die in einer Grossstadt wie Dresden bezüglich des Theehandels herrschenden Verhältnisse kennen zu lernen. Wenn dieselben thatsächlich so schlecht, wie vielfach behauptet, waren, so musste

das hier, wo eine geregelte Ueberwachung des Nahrungsmittelverkehrs erst seit etwa drei Jahren eingerichtet ist, eine Kontrolle des Theehandels aber überhaupt noch nicht ausgeübt worden war, besonders deutlich in die Erscheinung treten. Aus diesen Gründen veranlasste das Wohlfahrtspolizeiamt auf Anregung des diesseitigen Untersuchungsamtes eine allgemeine Entnahme von Theeproben in den sämmtlichen Bezirken der Stadt, bei welcher in erster Linie auf den Ankauf auffallend billiger Sorten Werth gelegt wurde. Von jeder Sorte wurden unter möglichst genauer Angabe des Ursprungsortes und der Handelsbezeichnung 75 g eingeliefert. Es kamen auf diese Weise 130 Proben Thee zusammen, unter denen sich eine ganze Anzahl befanden, deren Preis bis zu 1,20 Mk. für das Pfund herunterging.

Um sämmtliche möglichen Arten der Verfälschung zu entdecken, wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Prüfung auf fremde Blätter durch pharmakognostisch-mikroskopische Untersuchung der eingeweichten, aufgerollten und dann auf einer Glasplatte ausgebreiteten Blätter;
2. Prüfung auf mineralische Beschwerungsmittel durch die Aschenbestimmung;
3. Prüfung auf fremde Farbstoffe durch Untersuchung des kalten wässerigen Auszuges;
4. Prüfung auf die Anwesenheit gebrauchten Thees durch Bestimmung des Extraktes, der wasserlöslichen Asche, durch die Silbernitratprobe auf Katechu etc. Von einer Bestimmung des Theïns wurde in Anbetracht der ausserordentlich wechselnden Menge dieses Bestandtheiles in den verschiedenen Theesorten im Allgemeinen abgesehen. Dieselbe sollte nur in Fällen des Verdachtes zur Unterstützung mit herangezogen werden.

Von allen diesen Bestimmungen machte nur die Ermittelung des Extraktgehaltes einige Schwierigkeiten, da nach den in der Litteratur angegebenen Methoden, wie wir uns bald überzeugen mussten, zum Theil ganz unrichtige Werthe erhalten werden, während die anderen in ihrer Ausführung zu umständlich erscheinen, um die Bewältigung einer so grossen Anzahl von Theeuntersuchungen zu ermöglichen. Es war deshalb in erster Linie unser Bestreben darauf gerichtet, eine einwandfreie Methode zur Bestimmung des wässrigen Extraktes auszuarbeiten, welche sich bei genügender Genauigkeit zu Massenanalysen eignete. Selbstredend musste diese Bestimmung eine sog. indirekte sein, da nach den vorliegenden Erfahrungen beim direkten Eindampfen nicht unbeträchtliche Mengen flüchtiger Stoffe verloren gehen, und so zu niedrige Ergebnisse erlangt werden. Die einfachste und am schnellsten ausführbare Methode erschien uns zunächst diejenige von Trillich[1]) zu sein, welche, obwohl ursprünglich für den Kaffee ausgearbeitet und nach Angabe von J. König[2])

[1]) H. Trillich: Die Kaffeesurrogate. München 1889.

[2]) Die menschlichen Nahrungsmittel- und Genussmittel. III. Aufl., 2, S. 1057.

für den Thee noch keineswegs erprobt, in dem Lehrbuch von Bujard und Baier[1]) ohne Weiteres zur Bestimmung des Extraktes im Thee empfohlen wird.

Nach dem Verfahren von Trillich werden 10 g Substanz mit 250 ccm Wasser übergossen, das Gesammtgewicht auf 0,1 g genau festgestellt, dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers erwärmt und vom Aufwallen an eine Viertelstunde lang gekocht. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser zum ursprünglichen Gewicht auf, mischt, filtrirt und bestimmt das specifische Gewicht des Filtrates bei 15° C. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Theeprobe kann man die Extraktmenge aus der Tabelle von Schulze-Ostermann nach einer vom Verfasser aufgestellten Gleichung berechnen. Zur Prüfung dieses Verfahrens führten wir eine Reihe vergleichender Bestimmungen aus, indem wir einerseits nach der eben beschriebenen Methode verfuhren, andererseits 10 g Thee mit Wasser so lange auskochten, bis nichts mehr gelöst wurde, und darauf die extrahirten Blätter bis zur Gewichtskonstanz trockneten. Es ergab sich auf diese Weise, dass das Verfahren von Trillich, in willkürlicher Weise für Thee angewandt, durchaus falsche und bis 10% zu niedrige Werthe ergiebt, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

No.	Bezeichnung der Thee-Sorte	Wasser %	Spec. Gewicht des Extraktes	Extraktgehalt nach Trillich %	Extraktgehalt durch völliges Auskochen %
1	Schwarzer Thee . . .	8,32	1,0036	23,90	33,71
2	Souchong	8,20	1,0036	23,90	32,89
3	Souchong	8,34	1,0037	24,57	33,82
4	Souchong	7,98	1,0029	19,21	28,26
5	Sonnen-Thee I	8,10	1,0038	25,34	30,74
6	Sonnen-Thee II. . . .	8,12	1,0037	24,57	32,88
7	Grus-Thee	8,78	1,0037	24,57	35,23
8	Staub-Thee	7,76	1,0036	23,79	32,38
9	Grus-Thee	7,75	1,0038	25,33	37,37

Als Ursache dieser Erscheinung, dass die für Kaffee erprobte Methode bei Thee so durchaus falsche, zu niedrige Werthe liefert, erkannten wir den Umstand, dass auch bei sorgfältigster Zerkleinerung der Theeblätter die Extraktstoffe derselben weit schwieriger in Lösung zu bringen sind als bei gemahlenem Kaffee. Wenn man nämlich 10 g Thee mit 250 ccm Wasser, wie Trillich vorschreibt, je eine Viertelstunde lang kocht, dann abfiltrirt und die Behandlung von Neuem vornimmt, so ist ein vielmaliges Auskochen erforderlich, um alle Extraktstoffe in Lösung zu bringen und farblose Filtrate zu erlangen. Um genau festzustellen, wie oft das Auskochen wiederholt werden muss, führten wir eine Anzahl Bestimmungen genau nach Trillich's Vorschrift aus, und dampften von jedem Auszuge einen aliquoten Theil in gewogenen Platinschalen zur Trockne. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, dass erst nach der sechsten Auskochung keine nennenswerthen Mengen Extraktstoffe mehr in Lösung gingen.

[1]) Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker. Berlin 1894.

10 g Thee und 250 ccm Wasser	In Lösung gegangene Extraktmenge %			
	Thee No. 1	Thee No. 2	Thee No. 3	Thee No. 4
1. Auskochung	23,71	22,58	23,65	20,46
2. -	8,63	9,42	7,36	9,31
3. -	3,05	4,12	3,45	4,08
4. -	1,70	1,50	1,80	2,00
5. -	1,30	0,80	0,95	1,25
6. -	0,57	0,24	0,34	0,43

Offenbar ist die Menge des angewandten Wassers in Bezug auf das ausserordentlich grosse Volumen, welches die 10 g Theeblätter während des Kochens annehmen, zu gering bemessen, um eine völlige Lösung herbeizuführen. Selbst wenn man die Menge des Thees auf 5 g herabsetzt und jedesmal mit 750 ccm Wasser eine Viertelstunde lang kocht, ist eine viermalige Wiederholung dieses Verfahrens erforderlich, um alles Lösliche auch wirklich in Lösung zu bringen. Als Beleg hierfür seien aus einer grösseren Zahl von Versuchen nur die folgenden Zahlen angeführt:

5 g Thee und 750 ccm Wasser	In Lösung gegangene Extraktmenge %			
	Thee No. 1	Thee No. 2	Thee No. 3	Thee No. 4
1. Auskochung	30,00	26,40	31,08	29,60
2. -	5,28	2,82	3,28	4,26
3. -	1,80	1,80	1,50	1,79
4. -	0,42	0,42	0,24	0,50

Auf Grund dieser Vorversuche gelangten wir zu folgendem Verfahren der Extraktbestimmung, welches einwandfreie Werthe ergeben musste:

5 g Thee werden in einem Becherglase von 1 l Inhalt mit 750 ccm Wasser übergossen, erhitzt und eine Viertelstunde lang im Sieden erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit wird abfiltrirt, indem man dafür Sorge trägt, dass womöglich keine Blätter auf das Filter gelangen. Die Blätter werden von Neuem mit 750 ccm Wasser gekocht, und dieses Verfahren viermal wiederholt. Der letzte Auszug erscheint völlig farblos und enthält keine Extraktstoffe mehr. Die extrahirten Blätter werden in eine gewogene Porzellanschale gebracht, auf dem Wasserbade vorgetrocknet und darauf im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet[1]). Die Methode erscheint in ihrer Ausführung ziemlich zeitraubend und für Massenprüfungen nicht geeignet. Sie diente uns nur zur Kontrolle für die Richtigkeit der im Folgenden ausgearbeiteten Ver-

[1]) Da das Abfiltriren durch Papier bei zahlreichen Theesorten sehr langsam von Statten ging, so versuchten wir, auf andere Weise schneller zum Ziele zu kommen und verfuhren schliesslich folgendermaassen: Wir banden ein kreisförmiges Stück feiner Leinwand von 15 cm Durchmesser lose über den Hals eines Absaugkolbens und saugten nun mit Hülfe der Wasserstrahlluftpumpe die einzelnen Theeauszüge hindurch, was für jeden Auszug nur ungefähr eine Minute in Anspruch nimmt. Die Lösung läuft völlig klar ab, und die auf der Leinwand befindlichen Blättertheilchen lassen sich nach dem Trocknen leicht und vollständig entfernen.

fahren. In erster Linie richteten wir zur schnellen Ausführung zahlreicher Extraktbestimmungen unser Augenmerk auf den Extraktionsapparat in der Form, in welcher derselbe im hiesigen Untersuchungsamte in Gebrauch ist, und welche zuerst von B. Fischer im Jahresberichte des Breslauer Untersuchungsamtes für 1889, S. 23, beschrieben wurde. Der Apparat (Fig. 6) hat den Vorzug der Billigkeit und kann bei geringer Uebung im Glasblasen sogar vom Chemiker selbst hergestellt werden. Wir ziehen Glasröhren von 30 mm lichter Weite an einer Seite derartig aus, dass der verjüngte Theil 15 mm weit ist, und der weitere Theil der Röhre eine Länge von 15 cm besitzt. Durch den verjüngten Theil führen wir ein engeres Glasrohr (e), welches unten zu einer Spitze ausgezogen ist und in der Nähe dieser Spitze zwei seitliche Oeffnungen (o) trägt. Durch Hineinpressen von Watte (w) in den Zwischenraum zwischen dem weiteren und engeren Glasrohr werden beide in feste Verbindung mit einander gebracht. Vermittelst eines Korkstopfens (k) setzt man die verbundenen Glasröhren auf einen Kolben und verbindet das obere Ende des Extraktionsapparates durch einen Korkstopfen (k_1) mit dem Kühler m. Zur Ausführung der Extraktbestimmung im Thee wurde der Apparat mit einer abgewogenen Menge ausgekochter und wieder getrockneter Watte beschickt, und darauf der fein gepulverte Thee (T) auf die Watte in den Zwischenraum zwischen beide Glasröhren gebracht. Als Extraktionskolben wählten wir zu einem Drittel oder Viertel mit Wasser gefüllte Literkolben, da bei dem bald eintretenden starken Schäumen des Extraktes sonst leicht ein Uebersteigen stattfindet. Auch so thut man noch gut, nach der ersten Stunde den Kolben zu entleeren und neues Wasser hineinzufüllen. Man erhitzt mit freier Flamme, bis das Extrakt farblos abläuft, was nach Verlauf von etwa 8 bis 10 Stunden der Fall ist. Alsdann nimmt man den Apparat auseinander und bringt das extrahirte Theepulver quantitativ in eine gewogene Platinschale. Im Allgemeinen gelingt dies ohne besondere Schwierigkeiten durch Auswischen des Glascylinders mit der Verschlusswatte. Kleinere festhaftende Theilchen müssen nöthigenfalls mit der Spritzflasche nachgespült werden. Man trocknet dann das Ganze bis zur Gewichtskonstanz und erfährt nach Abzug des Gewichtes der Watte die Menge des extraktfreien Rückstandes. Zur Ermittelung des wahren Extraktgehaltes ist der Wassergehalt des Thees nicht ausser Acht zu lassen. In dieser Weise ausgeführte Extraktbestimmungen zeigten mit den durch vollständiges Auskochen erhaltenen Werthen durchaus befriedigend übereinstimmende Ergebnisse, ja führten bisweilen sogar zu noch höheren Zahlen als diese, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt:

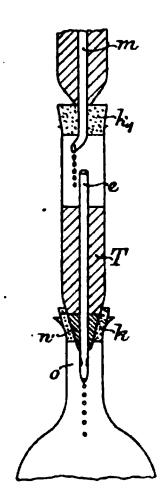


Fig. 6.

Methode	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Auskochung	41,70	29,94	39,84	32,40	33,55	30,91
Extraktion	41,76	30,19	40,04	32,60	33,41	29,92

Demnach giebt die Methode richtige Werthe, ist bequem zu handhaben und erfordert fast keine Ueberwachung, aber sie macht die Aufstellung einer grossen Anzahl von Extraktionsapparaten mit Kühlern und Stativen nothwendig und beansprucht einen Platz, der in den Laboratorien für Nahrungsmitteluntersuchung im Allgemeinen nicht zur Verfügung steht.

Besonders aus letzterem Grunde ging unser Bestreben dahin, eine weitere Vereinfachung zu finden. Wir glauben, dieses Ziel in folgender Methode erreicht zu haben, welche wir deshalb zur Extraktbestimmung im Thee empfehlen können, wenn es sich um die Ausführung zahlreicher Analysen handelt. Uns hat dieselbe die Ausführung von 130 Extraktbestimmungen in 14 Tagen ermöglicht. Wenn es sich nur um die Untersuchung eines oder weniger Thees handelt, wird man der Extraktions- oder Auskochungsmethode den Vorzug geben.

3 g fein gepulverter Thee werden auf ein kreisförmig geschnittenes Stück Leinwand von 20 cm Durchmesser gelegt, das Leinen nach Form eines Säckchens zusammengefaltet und fest zugebunden. Je 8 bis 10 solcher Säckchen, von denen jedes durch ein Bleigewicht mit hineingekratzter Nummer beschwert wird, hängt man in einen mit Wasser gefüllten Emailletopf, der, auf einem Gaskocher stehend, in lebhaftem Sieden erhalten wird. Nach zwei Stunden hängt man sämmtliche Säckchen in einen anderen mit frischem Wasser gefüllten Topf und wiederholt dieses Auskochen, bis das Wasser nach zwei Stunden völlig farblos bleibt. Noch einfacher gestaltet sich das Verfahren, wenn man die Säckchen nicht in frisches Wasser bringt, sondern für einen fortwährenden Zu- und Abfluss sorgt. Durch ein auf den Boden des Gefässes führendes Heberrohr aus Zinn, welches mit einem Hahn versehen ist, lässt man die extrahirte Flüssigkeit abfliessen, während mit gleicher Geschwindigkeit frisches Wasser aus der Leitung hinzuläuft. Auf diese Weise kommt der Inhalt der Säckchen fortwährend mit neuem Extraktionsmittel in Berührung, ohne dass das Sieden je aufhörte. Sobald die Flüssigkeit farblos abläuft, hebt man die Säckchen heraus, öffnet sie, breitet sie auf einer Porzellanschale aus und trocknet sie vorläufig. Darauf bringt man ihren Inhalt, der sich jetzt sehr leicht quantitativ von ihnen entfernen lässt, in gewogene Wägegläschen und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Von dem so erhaltenen Extrakte ist natürlich auch hier wieder der Wassergehalt des Thees in Abzug zu bringen. In dieser Ausführung macht die Bestimmung ausserordentlich wenig Arbeit; sie ermöglicht die Bewältigung einer grossen Anzahl von Proben. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, dass sie ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt, indem etwa drei- bis viertägiges Ausziehen erforderlich ist, um alle Extraktstoffe in Lösung zu bringen. Als Beweis, dass sie schon bei verhältnissmässig geringer Sorgfalt richtige Werthe ergiebt, mögen die in nachfolgender Tabelle (S. 151 oben) zusammengestellten Belegzahlen angeführt werden.

Zusammenfassend empfehlen wir zur Extraktbestimmung im Thee be einzelnen Proben, wenn ein baldiges Resultat erwünscht wird, die Auskochungs methode; bei Massenbestimmungen ist die Extraktionsmethode vorzuziehen

Versuchs-No.	Bezeichnung der Thee-Sorte	Säckchen-Methode	Auskochung	Extraktion
1	Schwarzer Thee .	33,50%	33,71%	--
2	Souchong . . .	32,37 -	32,89 -	—
3	Souchong . . .	33,94 -	33,82 -	34,03%
4	Souchong . . .	27,95 -	28,26 -	—
5	Sonnen-Thee I .	29,94 -	30,74 -	30,80%
6	Sonnen-Thee II .	32,46 -	32,88 -	—
7	Grus-Thee . . .	35,94 -	35,23 -	—
8	Staub-Thee . . .	33,00 -	32,38 -	32,52%
9	Grus-Thee . . .	36,81 -	37,37 -	—
10	Kongo	30,58 -	30,49 -	30,48%

bezw. wenn Extraktionsapparate nicht in genügender Zahl vorhanden sind und es überdies an Platz mangelt, die Säckchenmethode.

Beim Ueberblicken des durch die Untersuchung von 130 verschiedenen Theesorten erlangten reichhaltigen Analysenmaterials muss zunächst auffallen, dass keine einzige verfälschte Probe zur Untersuchung gelangte. Es liegt hier keineswegs, wie so oft, der Fall vor, dass etwa vorhandene Verdachtsmomente zu einer Beanstandung nicht ausreichen, so dass der Chemiker zu einem „non liquet“ gelangt. Wir sind vielmehr durchaus von der Echtheit aller untersuchten Muster überzeugt, und das trotz des auffallend niedrigen Preises einer grossen Anzahl von Proben.

Zur Unterstützung dieser Behauptung seien nachstehend (S. 152) einige Analysen mitgetheilt. Der Kürze halber beschränken wir uns darauf, nur die Analysenergebnisse der untersuchten Proben „Schwarzer Thee“, deren Zahl 50 beträgt, nach dem Preise geordnet anzuführen. Da die Zusammensetzung der übrigen eingelieferten 80 Sorten ganz ähnlich erscheint, können die hieraus zu zehenden Schlussfolgerungen ganz unbedenklich verallgemeinert werden.

Unsere Versuche, durch verschiedenartige Anordnung der Analysen einfache Verhältnisse zwischen den hier angeführten analytischen Befunden und dem Preise der untersuchten Theesorten aufzufinden, scheiterten vollständig und führten uns zu der Ueberzeugung, dass der Preis weder zu dem Extraktgehalte noch zu den Gehalten an Asche und wasserlöslicher Asche oder zu dem Procentgehalte der Asche an wasserlöslichen Bestandtheilen in irgendwelcher Beziehung steht. Hingegen erlangten wir nach längerer Erfahrung eine ziemliche Uebung darin, die Güte bezw. den Preis eines Thees nach dem Geruch und Geschmack seines heiss bereiteten wässrigen Aufgusses zu beurtheilen.

Einigermaassen auffallend muss ferner bei der Betrachtung der mitgetheilten Analysen der Umstand erscheinen, dass die gefundenen Extraktgehalte der hier vorliegenden Theesorten zum grossen Theil niedriger als die in den Lehrbüchern für unverfälschten Thee angegebenen Mittelwerthe sind, während die übrigen Angaben, insbesondere in Bezug auf Gesammtasche und wasserlösliche Asche durchweg Bestätigung finden. Besonders deutlich tritt dies in

Schwarzer Thee.

Journal-No.	Bezeichnung	Preis per 1 ℔ Mk.	Extrakt %	Asche %	Wasser-lösliche Asche %	Wasserlösliche Asche in Procenten der Gesammt-Asche %
179	Sonnen-Thee	8,00	30,74	5,98	3,60	60
209	Schwarzer Thee . . .	4,00	35,47	5,63	3,12	55
183	Souchong	4,00	37,43	5,58	3,28	59
208	Souchong	4,00	35,77	5,78	3,38	58
185	Schwarzer Thee . . .	3,30	40,53	5,56	3,82	68
184	Henkel's Thee	3,20	33,23	6,26	3,28	52
204	Souchong	3,20	36,37	5,68	3,36	59
211	-	3,00	33,14	5,87	3,75	64
210	-	3,00	32,30	5,33	2,84	53
218	-	3,00	36,93	5,90	3,30	56
228	-	3,00	38,67	6,36	3,37	53
227	-	3,00	37,10	5,52	2,32	42
234	Grüner Thee (Haysan) .	3,00	38,21	5,88	3,74	63
205	Schwarzer Thee . . .	3,00	30,37	5,64	2,78	49
212	Souchong	2,80	32,29	5,71	2,81	50
216	Kongo	2,75	36,01	5,62	3,52	63
182	Lipton's Thee	2,60	35,97	5,79	3,27	56
202	Ceylon-Thee	2,50	44,75	5,60	3,44	61
241	Schwarzer Thee . . .	2,50	36,93	5,87	2,82	48
236	- - . . .	2,40	32,46	5,76	3,55	62
233	- - . . .	2,40	37,04	5,75	3,69	64
232	- - . . .	2,40	35,00	6,01	2,65	44
207	Souchong	2,40	33,10	5,60	2,92	52
222	-	2,00	36,72	5,68	2,68	47
206	-	2,00	32,93	5,84	2,74	47
223	-	2,00	37,12	5,32	2,38	45
245	Schwarzer Thee . . .	2,00	33,23	5,88	3,99	67
230	- - . . .	2,00	34,52	6,26	3,08	49
213	- - . . .	2,00	31,72	5,72	3,15	55
214	Souchong	1,80	32,48	5,49	3,34	61
217	-	1,80	33,13	5,36	2,44	45
242	-	1,80	37,95	5,66	3,29	58
246	Schwarzer Thee . . .	1,60	29,53	6,40	2,08	33
229	Souchongmischung . .	1,60	30,85	6,16	3,64	59
225	Souchong	1,50	36,00	5,69	2,68	47
	Mittel . . .	**2,73**	**35,08**	**5,78**	**3,18**	**54**
	Minimum . .	1,50	29,53	5,32	2,08	33
	Maximum . .	8,00	44,75	6,40	3,99	68

die Erscheinung, wenn man die von uns festgestellten Maxima und Minima, sowie die Mittelwerthe aus allen ausgeführten Bestimmungen mit den in der Litteratur enthaltenen Angaben zusammenstellt. Vergl. die Tabelle auf S. 153.

Nur die Angaben von J. König stimmen mit unseren Befunden einigermaassen überein. Nach König dürfte ein Thee, welcher weniger als 20 % in

	Extrakt			Gesammt-Asche			Wasserlösliche Asche		
	Eigene Bestimmung %	Nach Erdmann-König %	Nach Elsner %	Eigene Bestimmung %	Nach Erdmann-König %	Nach Bujard, ebenso Rupp, Elsner %	Eigene Bestimmung %	Nach Erdmann-König %	Nach Bujard-Baier %
Mittel . . .	35,03	40	40	5,8	—	5	3,1	2	—
Minimum .	29,53	35	—	5,3	3	3	2,1	—	2,5
Maximum .	44,75	—	—	6,4	6	7	4,0	—	4

Wasser lösliche Stoffe enthält, nicht mehr als reiner Thee, und solcher, welcher unter 25% enthält, als stark verdächtig zu bezeichnen sein.

Wir ziehen also aus unseren Untersuchungen den Schluss, dass in Dresden zur Zeit keine verfälschten Theesorten im Handel anzutreffen sind. Das häufige Vorkommen ausserordentlich billiger, unverfälschter Theeproben macht es wahrscheinlich, dass die Produktionsverhältnisse dieses Genussmittels andere geworden sind. Möglicherweise werden in den Ursprungsländern China und besonders Ceylon neuerdings andere Varietäten der Theestaude angebaut, welche grössere Erträge einer allerdings weniger werthvollen Waare liefern.

Dresden, 1. December 1899.

Hundertkräuter-Likör (Centerba).

Von

Dr. G. Paris.

Mittheilung aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium in Portici.

Der Hundertkräuterlikör, welcher in den Abruzzen auf die verschiedenste Art zubereitet wird, hat seinen Namen von den dazu verwendeten verschiedenartigsten Kräutern, welche grösstentheils auf den hohen Bergen der Abruzzen gesammelt werden. Unter den zur Herstellung dieses Likörs verwendeten Essenzen werden genannt: Rosmarin, Thymian, Anis, Minze, Majoran, Raute, Sauerampfer, Melisse, Salbei, Steinklee, Angelica, Matriarica, Wermuth und noch andere, welche passend zusammengestellt die aromatische erste Grundlage für die Herstellung des Hundertkräuterlikörs bilden.

Soviel ich habe erfahren können, kann man die Herstellung des Likörs bis auf den Anfang des vorigen Jahrhunderts zurückverfolgen, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass man auch schon in viel früheren Zeiten die Heilkräfte dieser Essenzen gekannt hat.

Da die Centerba verdientermaassen den Ruf geniesst, ganz besondere Heilkräfte zu besitzen, liegt der Gedanke der Möglichkeit einer Verfälschung derselben sehr nahe. Ich habe daher nicht nur zweifellos echte Proben des Likörs untersucht, sondern mich auch bemüht, diejenigen Verfahren aufzufinden, welche zum Nachweise der Fälschung dienen können.

Im Handel sind zwei Arten von Centerba bekannt; die eine sogenannte trinkbare (potabile) ist süss, während die andere, nicht süsse, die einfache (semplice) Centerba genannt wird. Die erste ist weniger alkoholhaltig als die letztere, und man trinkt sie wie gewöhnlichen Rosolio.

Da der Likör aus grünen Kräutern bereitet wird, hat er natürlich eine durch Chlorophyll verursachte grüne Farbe. Ich habe daher unter anderem festgestellt, ob auch künstlich gefärbte Centerba im Handel vorkommt.

Die untersuchten Liköre wurden direkt aus Fabriken in den Abruzzen bezogen, sodass ich ihrer Reinheit versichert war.

Die bei meinen Untersuchungen angewendeten Methoden waren kurz folgende:

1. Das specifische Gewicht wurde bei 15° C. mit der Westphal-Sartorius'schen Waage festgestellt.

2. Die Alkoholbestimmung wurde bei der einfachen Centerba in 20 ccm und bei der süssen in 50 ccm vorgenommen. Um den übrigens unbedeutenden Fehler zu vermeiden, welcher durch Uebergehen ätherischer Oele in das Destillat verursacht werden kann, liess ich die Flüssigkeit unter Zusatz von Kalihydrat zunächst zwei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade sieden und ging dann zur Destillation über. Auf diese Weise erhielt ich ein geruchloses und vollständig klares Destillat, dessen specifisches Gewicht ich mit der Westphal-Satorius'schen Waage bestimmte. Zur Berechnung des Alkoholgehaltes aus dem specifischen Gewicht benutzte ich die Tafel von K. Windisch.

3. Zur Bestimmung des Gesammtextraktes wurden von der einfachen Centerba 50 ccm oder von der süssen Centerba 5 ccm in einer flachen Platinschale langsam auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde darauf $2^1/_2$ Stunde im Trockenschranke bei 100° getrocknet[1]).

Da die süsse Centerba sehr reich an Rohrzucker und auch an Traubenzucker ist, dürfen nicht mehr als 5 ccm für die Bestimmung des Extraktes verwendet werden.

4. Der Säuregehalt wurde in 100 ccm Flüssigkeit, die ich mit 100 ccm Wasser verdünnte, durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge bestimmt und auf Essigsäure berechnet.

5. Bestimmung des Zuckers. Von den untersuchten Proben süsser Centerba reducirte nur eine (Tabelle II No. 1 S. 158) Fehling-Soxhlet'sche Lösung direkt. Die anderen enthielten nur Rohrzucker, für dessen Bestimmung ich das von A. Bornträger[2]) vorgeschlagene Verfahren anwendete. 200 ccm einer Lösung von 10 ccm Centerba auf 1 l wurden während der Nacht mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,1) stehengelassen, darauf neutralisirt und abermals nach dem Fehling-Soxhlet'schen Verfahren untersucht. Aus der Differenz des nach

[1]) Verwendet wurde eine Schale von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, wie sie in Deutschland für die Bestimmung des Extraktes im Weine vorgeschrieben ist.

[2]) Zeitschr. Ver. Rübenzuckerind. 1890, 876; Zeitschr. angew. Chem. 1893, 600 und 1894, 351.

der Inversion gefundenen Invertzuckers und des direkt reducirenden Zuckers ergiebt sich durch Multiplikation mit 0,95 der vorhandene Rohrzucker.

6. Zur Bestimmung der Ester wurden 100 ccm Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge genau neutralisirt, alsdann wurden noch 20 ccm derselben Kalilauge und 100 ccm Wasser hinzugegeben und das Ganze eine Stunde lang im Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure neutralisirt. Die Differenz der vorgelegten ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und der durch die Neutralisation mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure ermittelten ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge ergiebt die Anzahl der zur Verseifung der Ester verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge entspricht 0,00878 g Essigsäureäthylester.

7. Die Mineralstoffe wurden in 50 ccm Centerba bestimmt.

8. Zur Bestimmung des Fuselöles wurde das unter Zusatz von Kalihydrat erhaltene Destillat auf einen Alkoholgehalt von 30 % bei 15° C. gebracht und in diesem das Fuselöl nach dem Röse'schen Verfahren unter Verwendung des von Herzfeld-Windisch abgeänderten Apparates bestimmt.

9. Für die Bestimmung des ätherischen Oeles habe ich mich des Wynter-Blyth'schen Verfahrens[1]) bedient, indem ich 50 ccm Centerba je nach dem Alkoholgehalt mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser versetzte und die ätherischen Oele mehrmals mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff auszog, bis der Schwefelkohlenstoff bei der Verdunstung keinerlei Rückstand mehr hinterliess. Ich hoffe demnächst Mittheilungen darüber machen zu können, ob dieses Verfahren den Anforderungen entspricht, die man an eine genaue Methode stellen kann.

10. Die Prüfung auf Aldehyde erfolgte in der ersten Fraktion des Destillates der Centerba, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, dass die Destillation langsam vor sich ging und das Destillat in einer Vorlage gesammelt wurde, welche in einem Becken mit Eis gekühlt wurde.

Da in allen Fällen die Aldehydreaktion sehr schwach war, habe ich von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen.

Bei der Prüfung auf Aldehyde habe ich das von Gayon[2]) empfohlene Verfahren angewendet, nach welchem man eine wässerige Fuchsinlösung anwendet, welche 1 g Fuchsin im Liter enthält und die durch Zusatz von 20 ccm Natriumbisulfitlösung von 30° Bé. und 10 ccm reiner Salzsäure entfärbt ist. Müller[3]) und Schmidt[4]) haben beobachtet, dass das Gayon'sche Verfahren nicht überall anwendbar ist, weil man auch durch Aethylalkohol die rothe Farbe des Fuchsins erhält.

In der That erhielt ich nach dem Gayon'schen Verfahren in wenigen Minuten bei der Centerba eine starke rothe Färbung, die auf das Vorhandensein

[1]) Foods, their Composition and Analysis. London 1882, S. 293.
[2]) Compt. rend. 1887, **105**, 1182.
[3]) Zeitschr. angew. Chem. 1890, 634.
[4]) Ber. Deutsch. chem. Ges. 1881, **14**, 1848.

einer nicht unwesentlichen Menge von Aldehyden deutete, während dagegen andere Versuche ein negatives Ergebniss hatten.

Die anderen angewendeten Verfahren waren die von Windisch und von Penzoldt und Fischer. Nach der Vorschrift wurden 25 ccm Centerba mit Wasser verdünnt und ungefähr 20 ccm abdestillirt. Vom Destillate prüfte ich 5 ccm mit Nessler's Reagens. Beim Vorhandensein von Aldehyden musste eine gelbrothe Trübung eintreten[1]; andere 5 ccm wurden mit einem Stückchen von Metaphenylendiaminchlorhydrat in wenig kochendem Wasser behandelt. Bei Vorhandensein von Aldehyden musste eine gelbrothe Färbung entstehen und nach wenigen Stunden musste sich ein charakteristischer grüner Schimmer zeigen[2]. Andere 10 ccm des Destillates wurden mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann mit einer Lösung von 0,2 g Diazobenzolschwefelsäure in 12 g Wasser und ein wenig Natronlauge behandelt und alsdann ein Stückchen Natriumamalgam hinzugegeben. Bei Anwesenheit von Aldehyden hätte die Flüssigkeit eine roth-violette Farbe, ähnlich der des Fuchsins[3], annehmen müssen.

Da in allen drei Fällen die Reaktionen nur sehr schwach waren, habe ich nicht weiter geforscht, ob die Reaktionen durch die aromatischen Bestandtheile der Centerba beeinflusst waren. Man kann indessen annehmen, dass nennenswerthe Mengen von Acetaldehyd in allen untersuchten Proben fehlten.

11. Zur Bestimmung des Furfurols wendete ich das Verfahren von Jorissen an: Zu 10 ccm des zu prüfenden Alkohols wurde 1 ccm reinsten frisch destillirten Anilins und dann 1 ccm Eisessig gegeben. Die auftretende röthliche Farbe bewies das Vorhandensein von Furfurol.

12. Die Untersuchung der Farbstoffe beschränkte sich nicht allein auf die spektroskopische Untersuchung der gefärbten Flüssigkeit, sondern es wurde ausserdem auch untersucht, ob die Flüssigkeit fluorescirend war und ob der Konus des Sonnenlichtes, durch doppelkonvexe Linsen in die Flüssigkeit projicirt, mehr oder weniger roth oder ganz farblos war.

Die Untersuchungsergebnisse, welche nach den vorstehenden Verfahren erhalten wurden, sind in den Tabellen auf S. 157 und S. 158 zusammengestellt.

Zu den Ergebnissen der Analysen ist Folgendes zu bemerken.

Die untersuchten Proben von einfacher Centerba (Tab. I S. 157) kann man in zwei Arten eintheilen. Die eine Art ist hergestellt durch Ausziehen aromatischer Kräuter mit Alkohol, von deren Chlorophyll sie die grüne Farbe haben (No. 1 u. 2). Die zweite Art Centerba ist aus Alkohol und einer Reihe von besonderen Aromastoffen hergestellt und künstlich gefärbt (No. 3 u. 4). Es ist kaum wahrscheinlich, dass man zur Herstellung dieser zweiten Sorte den natü - lichen Kräuterauszug zuerst destillirt und das Destillat dann färbt.

---

[1]) Zeitschr. Spiritus-Ind. 1887, **10**, 88.

[2]) Zeitschr. Spiritus-Ind. 1886, **9**, 519.

[3]) Ber. Deutsch. chem. Ges. 1883, **16**, 657.

I. Zusammensetzung einfacher Centerba.

No.	Spec. Gew. bei 15° C.	Alkohol Vol.-%	Säure %	Gesammtextrakt %	Mineralstoffe %	Ester %	Aetherisches Oel %	Fuselöl Vol.-%	Fluorescenz	Spektroskopische Untersuchung
1	0,8789	78,50	0,009	1,02	0,022	0,1603	0,02	0,277	Blutrother Kegel	Starker Absorptionsstreifen im Roth und im Dunkelblau.
) frische Probe	0,8345	91,20	0,007	0,028	0,004	0,0326	0,012	0,242	Fast farbloser Kegel	Schwacher Absorptionsstreifen im Roth und im Dunkelblau.
) ältere -	0,8518	87,20	0,005	0,072	0,012	0,0488	0,012	0,300	Schwach blutrother Kegel	Absorptionsstreifen im Roth und im Dunkelblau.
3	0,8681	77,75	0,009	0,03	0,008	0,18	0,02	0,258	} Farblose Kegel	—
4	0,8602	81,70	0,006	0,032	0,010	0,0498	—	0,300		—

Alle 5 Proben hatten eine schwach saure Reaktion und enthielten nur Spuren von Aldehyden l Furfurol.

Die frisch dargestellte Centerba (No. 2a) von stark grüner Farbe war nach der spektroskopischen Prüfung wohl, um die Farbe länger zu wahren, ausser durch Chlorophyll auch künstlich gefärbt. Die ältere Centerbaprobe (No. 2b) dagegen zeigte eine blassgrüne Farbe, weil das Chlorophyll zum Theil bereits durch den Einfluss des Lichtes oxydirt war.

Die angewendeten künstlichen Farben gehören jedoch nicht zu den schädlichen.

Der Alkoholgehalt war in einigen Proben so hoch, dass sie im unverdünnten Zustande kaum genossen werden konnten.

Der Extraktgehalt ist in den chlorophyllhaltigen Proben höher als in den übrigen. Der Gehalt an Asche von alkalischer Reaktion war in den chlorophyllhaltigen Proben hoch, dagegen niedrig in den übrigen, enthielt Spuren von Eisen- und Kaliumchlorid sowie Eisen- und Kaliumsulfat. Die Kaliverbindungen fanden sich reichlich in den chlorophyllenthaltenden Proben.

Alle Proben, die auf Aldehyde, Furfurol und Fuselöl geprüft waren, erwiesen sich als aus gereinigtem Alkohol hergestellt, sodass die Reaktionen auf diese Verbindungen weniger stark waren als diejenigen, welche man mit einem reinen Weindestillat von demselben Alkoholgehalt erhält. Diese Erscheinung ist auch von Fresenius, ferner von Sell und Anderen beobachtet, die bei reinem unverfälschten Kognak einen höheren Gehalt an Aldehyden, Furfurol und Fuselöl fanden als bei Kunstkognak, der aus gereinigtem Alkohol hergestellt war.

Die trinkbare, süsse Centerba (Tab. II S. 158) nähert sich dem sogen. Rosolio. Sie erinnert im Geschmack an die starke Centerba, während aber in ihr die natürlich grüne Farbe sollte beibehalten sein, wenn auch heller geworden durch die Zugabe des Zuckerwassers, so fand ich im Gegentheil bei den meisten der geprüften Proben eine weisse Farbe.

II. Zusammensetzung trinkbarer Centerba.

No.	Farbe	Spec. Gew. bei 15° C.	Alkohol Vol.-%	Gesammt-extrakt %	Mineral-stoffe %	Trauben-zucker (Glukose) %	Rohrzucker %	Fluorescenz
1	grüne	1,0733	45,43	40,80	0,05	16,62	20,93	Blutrother Kegel
2	weisse	1,1140	31,70	41,84	0,01	—	40,35	—
3	„	1,0663	37,27	30,86	0,16	—	30,62	—
4	„	1,0209	41,92	20,12	0,002	—	20,06	—

Das Ergebniss der vorstehenden Untersuchungen ist also, dass neben der regelrecht aus Kräuterextrakt hergestellten Centerba auch Centerba ganz künstlich aus Alkohol und Essenzen hergestellt und dass diese zuweilen auch künstlich gefärbt wird.

Um die verschiedenen Sorten von Centerba zu erkennen, wird es nützlich sein, die Art der Farbstoffe und den Gehalt an Extrakt und Asche zu bestimmen.

Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose.

Von

C. Beck.

Mittheilung aus dem Hygienischen Institute der kaiserlichen Universität Jurjew (Dorpat) unter Leitung von Prof. G. W. Chlopin.

Abgesehen von dem Versuche Humphry Davy's[1]), der alles nach dem Behandeln der Pflanzentheile mit siedendem Wasser und siedendem Alkohol Uebrigbleibende Rohfaser nannte, war Carl Sprengel[2]) der erste, welcher ein bis zu einem gewissen Grade befriedigendes Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser vorschlug. Er suchte durch wiederholtes Behandeln der Pflanzentheile mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure, Kalilauge und Chlorwasser die, nach damaliger Meinung, in diesen Lösungsmitteln gänzlich unlösliche Cellulose von den anderen Bestandtheilen der Pflanzenstoffe zu befreien, um sie darauf nach dem Auswaschen und Trocknen zur Wägung zu bringen. Seit der Zeit sind gegen 45 verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht worden, die aber fast alle auf demselben Princip beruhen. Es sind die verschiedensten Lösungsmittel bei wechselnder Einwirkungsdauer und Koncentration angewandt worden, und noch augenblicklich sind verschiedene Nahrungsmittelchemiker bestrebt, die dem jetzigen Stand der Wissenschaft lange nicht mehr entsprechenden Bestimmungsmethoden der Cellulose zu verbessern. Dass die Aufgabe noch lange nicht als gelöst zu betrachtne ist, haben die Arbeiten vieler hervorragender

[1]) „Elemente der Agrikulturchemie". Deutsch von F. Wolff. Berlin 1814, S. 116.
[2]) Chemie für Forstmänner, Landwirthe etc. Göttingen 1832, 2, 250.

Chemiker zur Genüge bewiesen. Einem Theil der Verfahren haftet der Fehler an, dass sie die Cellulose selbst zu sehr angreifen, bei anderen bleiben, falls zu schwache Lösungsmittel angewandt werden, die übrigen Bestandtheile der Zellwandungen in zu grossen Mengen ungelöst, sodass die nach ein und demselben Verfahren gefundenen Zahlen nur unter sich einen vergleichenden Werth haben und nicht den thatsächlichen Gehalt an Cellulose angeben.

Im Jahre 1897 schlug Lebbin[1]) vor, bei der Bestimmung der Cellulose als Lösungsmittel für Stärke, Proteïnsubstanzen etc. 20 %-iges Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zu benutzen, und zwar in folgender Weise: 3—5 g Mehl oder Kleie werden, wenn nöthig, so weit zerkleinert, dass das Ganze durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite geht. Alsdann wird die Substanz in einem geräumigen Becherglase mit 100 ccm Wasser fein verrührt, sodass keine Klümpchen vorhanden sind. Das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde gekocht, damit die Stärke vollständig quillt und auch die wasserlöslichen Bestandtheile sich auflösen; dann werden 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd von 20 % zugesetzt und darauf wird wiederum 20 Minuten gekocht. Hierzu sind während des Kochens 15 ccm 5 %-iges Ammoniak in kleinen Portionen von etwa 1 ccm zuzugeben. Nach vollendetem Zusatz ist das Kochen noch 20 Minuten fortzusetzen, dann ist heiss durch ein gewogenes Filter zu filtriren, mit siedendem Wasser auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen. Von dem Rückstand ist der Aschengehalt bezw. der mit 6,25 multiplicirte Gehalt an Stickstoff in Abzug zu bringen. Nach diesem Verfahren erhielt Lebbin aus den Schälkleien 34—40 % Rohfaser, aus der Roggenmahlkleie 13—14 %, aus der Weizenmahlkleie 19,8 %, aus dem Schwarzmehl 12,6 %, während letzteres nach Henneberg nur 3,6 % Rohfaser gab.

Die Ziffern für den Rohfasergehalt nach Lebbin sind also bedeutend höher als die nach dem bisher vorwiegend angewandten Henneberg'schen Verfahren gefundenen, und von dem Standpunkt ausgehend, dass diejenige Methode die beste sein muss, die, bei nachgewiesen vollständiger Entfernung der Stärke, die höchsten Werthe für die Rohfaser ergiebt, behauptet Lebbin, dass durch das Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren die Anforderungen an ein brauchbares Verfahren erfüllt seien. Als solche führt er an:

1. Das Verfahren muss einfach sein.

2. Die Dauer der Ausführung darf die für die anderen quantitativen Bestimmungen in der Nahrungsmittelanalyse erforderliche Zeit nicht wesentlich übersteigen.

3. Die Ergebnisse müssen gute Uebereinstimmung zeigen.

4. Das Verfahren darf Cellulose gar nicht oder doch nur sehr mässig angreifen.

5. Etwaige Umwandlungsprodukte der Cellulose dürfen nicht entfernt werden.

6. Stärke muss schnell und vollständig in gelöste Verbindungen übergeführt und möglichst auch das Pflanzeneiweiss gelöst werden.

---

[1]) Arch. Hyg. 1897, 28, 212.

Da nun Lebbin mit seinem Verfahren befriedigende Ergebnisse erzielt haben will, schien dasselbe entschieden ein Fortschritt in der Untersuchung der Nahrungsmittel zu sein, und so übernahm ich es denn gern, auf Vorschlag des Herrn Professor Chlopin und unter seiner Leitung im Hygienischen Institut der Universität Dorpat das Verfahren von Lebbin nachzuprüfen.

Während wir hiermit beschäftigt waren, wurde noch ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser von J. König[1]) veröffentlicht, das ebenfalls bei den vergleichenden Arbeiten berücksichtigt werden musste. J. König wies darauf hin, dass in der nach Henneberg und Anderen dargestellten Rohfaser, ja sogar in der für sehr rein geltenden nach Fr. Schulze, beträchtliche Mengen von Pentosanen enthalten sind, und er schlug ein Verfahren vor, das auch diese meistentheils vollständig entfernt.

Zu diesem Zweck kochte er die zu untersuchende Substanz eine Stunde lang mit Glycerin vom spec. Gew. 1,23, dem 20,0 g konc. Schwefelsäure auf 1 l zugesetzt waren (diese Flüssigkeit siedet bei 131—133°). Nach dem Abkühlen bis auf 80° werden 200—250 ccm kochendes Wasser zugesetzt und dann wird heiss durch ein Asbestfilter unter Anwendung einer Wasserstrahlsaugpumpe filtrirt. Zum Erhitzen benutzte J. König theils den Autoklaven bei 3 Atm. Druck, theils einen mit einem Rückflusskühler verbundenen Kolben und theils offene Porzellanschalen. Die beiden ersten Verfahren lieferten ganz gleiche und befriedigende Ergebnisse, das letztere dagegen war nicht ganz zuverlässig. Wir haben daher unsere Versuche nur durch Kochen im Kolben mit Rückflusskühler angestellt.

Da das von Henneberg und Stohmann eingeführte Verfahren (Kochen mit 1,25 %-iger Schwefelsäure und ebenso starker Kalilauge) schon seit 30 Jahren allgemeine Anwendung gefunden, alle anderen Verfahren verdrängt und eine internationale Bedeutung gewonnen hat, wurden die neuen Methoden mit diesem verglichen.

Bei dem Lebbin'schen Verfahren stört ein heftiges Schäumen den regelmässigen Gang der Analyse und so haben wir noch mit einer Modifikation desselben Versuche angestellt. Wir suchten die Stärke und die Eiweisskörper vor dem Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd zum grössten Theil zu entfernen, damit das Wasserstoffsuperoxyd besser auf die Zellwandungen einwirken könne, und zwar folgendermaassen: 3,0 g Substanz wurden 4 Stunden lang mit 250 ccm Wasser im Autoklaven bei 4 Atm. Druck erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der grösste Theil der Flüssigkeit von dem Bodensatz getrennt; hierzu diente ein kleiner mit doppelter Seide bespannter Trichter, der umgekehrt in die Flüssigkeit getaucht wurde, ohne aber den Bodensatz zu berühren. Die nach oben gerichtete Spitze des Trichters war aber durch einen Gummischlauch und ein mit einem Hahn versehenes Glasrohr mit einem Erlenmeyer'schen Kolben verbunden, der mittels der Wasserstrahlsaugpumpe evakuirt wurde. Falls doch einige Rohfasertheile an der Seide hafteten, wurden sie ins Becherglas zurück-

[1]) Diese Zeitschrift 1898, 1, 3.

gespült. Hierauf wurde zweimal mit 300 ccm Wasser je 1/2 Stunde gekocht und darauf der Rückstand nach dem Lebbin'schen Verfahren bearbeitet, doch mit dem Unterschiede, dass statt 50 ccm 20 %-igen 50 ccm 10 %-iges Wasserstoffsuperoxyd und zuletzt beim Auswaschen auch Aether und Alkohol angewandt wurden. Dieses von uns abgeänderte Lebbin'sche Verfahren soll in der Arbeit das „neue Verfahren" genannt werden, obgleich wir es nicht zur quantitativen Bestimmung der Cellulose empfehlen, da wir uns wohl bewusst sind, dass es ebenso wie alle anderen seine Mängel hat und wohl nicht besser als das Henneberg'sche Verfahren ist. Die Methode soll nur als Beweis dafür dienen, dass auch bei regelmässigerer Einwirkung, als es nach Lebbin möglich ist, das Wasserstoffsuperoxyd nicht als geeignetes Mittel zur Isolierung der Cellulose zu betrachten ist.

An dieser Stelle soll über die Ergebnisse meiner Arbeit nur in aller Kürze berichtet werden und daher will ich auch nur einige Mittelwerthe aus der grossen Zahl der Analysen als Beweis anführen. Wer sich eingehender unterrichten will, den verweise ich auf meine Dissertation, die im Laufe dieses Jahres in russischer Sprache veröffentlicht werden wird.

Als Untersuchungsmaterial benutzten wir Filtrirpapier, welches erst mit Aether ausgezogen, mit Wasser ausgekocht und dann bei 100° getrocknet wurde, Watte, welche im Soxhlet'schen Apparat entfettet war; ferner Holzwolle, Stroh, Weizenkleie, grobes und feines Weizenmehl, grobes Roggenmehl, Gersten- und Buchweizengries.

In der nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Cellulose wurden die Pentosane nach Tollens und Councler, die stickstoffhaltigen Substanzen (Nukleïne = N × 6,25) nach Kjeldahl sowie die Asche bestimmt. In der Tabelle auf S. 162 sind die Mittelwerthe von je zwei bis vier Analysen zusammengestellt.

Das Lebbin'sche Verfahren liefert also allerdings fast immer bedeutend höhere Zahlen für den Rohfasergehalt als die anderen. Das Verfahren von König greift die Cellulose am meisten an (Watte, Papier, Stroh, Holz), liefert aber trotzdem bei den Mahlprodukten höhere Werthe als das Henneberg'sche Verfahren.

Was die Uebereinstimmung der Zahlen anbetrifft, so sind die Schwankungen am grössten bei dem Lebbin'schen Verfahren. Wir fanden z. B. an Rohfaser für

Papier	Kleie	Roggenmehl	Feines Weizenmehl
87,72—90,05 %	11,9 bezw. 12,66—13,2 %	5,73—6,90 %	1,70—2,33 %

Darauf folgt das König'sche Verfahren, nach welchem wir fanden an Rohfaser in

Watte 83,63—86,95 %, Holz 44,55—47,98 %, Kleie 4,63—5,33 %,

wobei die niedrigeren Zahlen beim Kochen auf der vollen Flamme, die höheren dagegen beim Kochen mit kleinerer Flamme erhalten wurden.

Diese Schwankungen beim König'schen Verfahren hängen wohl damit zusammen, dass, um mit Babantschikoff, der auch dieses Verfahren geprüft hat, zu sprechen, „unabhängig vom Analytiker die Temperatur der Flüssigkeit beim Kochen doch nicht immer dieselbe ist" und zwischen 131—139°, bei kleiner

Untersuchungsgegenstand	Bezeichnung des Verfahrens	Gefundene Rohfaser %	Bestandtheile der Rohfaser: Nukleine %	Pentosane %	Asche %	Cellulose %	Bestandtheile der ursprünglichen Substanz: Wasser %	Gelöste Subst. %	Ungelöste Substanz: Nukleine %	Pentosane %	Asche %	Cellulose %
Watte	—	—	—	—	—	—	—	—	0,84	1,41	0,09	97,66
	Henneberg	90,78	0,48	1,30	0,07	98,14	—	9,22	0,43	1,23	0,06	89,09
	König	85,29	0,54	0,57	0,07	98,81	—	14,71	0,47	0,48	0,06	84,28
	Lebbin	94,07	0,57	1,78	0,09	97,55	—	5,93	0,54	1,68	0,08	91,76
	Neues Verfahren	93,34	0,26	2,26	0,12	97,36	—	6,66	0,24	2,11	0,11	90,88
Filtrirpapier	—	—	—	—	—	—	—	—	0,70	4,08	1,27	93,95
	Henneberg	91,71	0,57	2,09	0,39	96,94	—	8,29	0,52	1,92	0,35	89,21
	König	73,71	0,55	1,19	0,15	98,10	—	26,29	0,40	0,87	0,11	72,31
	Lebbin	88,88	0,83	3,47	0,72	94,97	—	11,12	0,74	3,09	0,64	84,41
	Neues Verfahren	86,79	0,79	1,64	0,84	96,73	—	13,21	0,68	1,43	0,73	83,94
Stroh	Henneberg	46,60	0,79	19,96	0,35	78,89	11,50	41,90	0,37	9,30	0,16	36,76
	König	42,49	0,88	5,10	1,23	92,78	11,50	46,01	0,37	2,17	0,52	39,42
	Lebbin	80,98	1,37	34,96	2,26	61,40	11,50	7,52	1,11	28,31	1,83	49,71
	Neues Verfahren	56,37	0,62	26,20	0,89	72,29	11,50	32,13	0,35	14,24	0,50	40,68
Holzwolle	Henneberg	62,66	0,70	17,22	0,60	81,48	7,32	30,01	0,43	10,79	0,37	51,06
	König	46,26	1,04	5,73	0,40	92,81	7,32	46,41	0,48	2,65	0,19	42,94
	Lebbin	84,63	0,48	33,65	0,82	65,04	7,32	8,04	0,41	28,48	0,69	55,05
Weizenkleie	Henneberg	4,90	3,21	12,11	2,11	82,51	13,15	81,94	0,16	0,60	0,10	4,05
	König	4,98	4,94	0	1,64	93,42	13,15	81,87	0,25	0	0,08	4,65
	Lebbin	12,28	2,24	17,21	5,66	74,88	13,15	74,57	0,27	2,11	0,69	9,19
	Neues Verfahren	6,97	2,12	12,42	2,90	82,56	13,15	79,88	0,15	0,85	0,20	5,77
Gerstengries	Henneberg	1,00	0	Spuren	1,74	98,26	15,62	83,38	0	Spuren	0,02	0,98
	König	1,06	0	0	2,34	97,65	15,62	83,29	0	0	0,03	1,06
	Lebbin	3,10	9,37	32,76	6,93	51,44	15,62	81,28	0,29	1,01	0,21	1,57
	Neues Verfahren	1,25	Spuren	Spuren	4,20	95,80	15,62	83,14	Spuren	Spuren	0,05	1,19
Feinstes Weizenmehl	Henneberg	0,40	0	Spuren	7,70	92,30	14,56	85,04	0	Spuren	0,03	0,37
	König	0.63	0	0	1,83	98,17	14,56	84,82	0	0	0,01	0,62
	Lebbin	2,06	14,34	20,80	4,14	60,71	14,56	83,19	0,32	0,46	0,10	1,34
	Neues Verfahren	0,15	0	0	14,60	85,40	14,56	85,30	0	0	0,02	0,12

Flamme zwischen 129—137° schwankt. Die Henneberg'sche Methode liefert die am besten übereinstimmenden Zahlen; aber auch hier kommen Schwankungen vor, die wohl auf ungleiches Ersetzen des verdunsteten Wassers zurückzuführen sind. Daher wird zuweilen eine Flüssigkeit eine Zeit lang koncentrirter als die andere gewesen sein. Nach dem Henneberg'schen Verfahren waren die Schwankungen im Rohfasergehalt für

Kleie	Roggenmehl	Feines Weizenmehl
4,88—4,93 %	1,86—1,95 %	0,33—0,47 %

Nach dem neuen Verfahren endlich betrugen die Schwankungen für

Kleie	Gerstengries	Roggenmehl	Feines Weizenmehl
6,89—7,12 %	1,19—1,33 %	1,71—2,01 %	0,14—0,16 %

Von den Eiweissstoffen verblieben am meisten in der Rohfasser nach Lebbin und werden es wohl nicht nur Nukleïne, sondern auch Aleuronkörner sein, die sich in Folge des heftigen Schäumens der Behandlung längere Zeit entzogen hatten. Die König'sche Rohfaser enthielt etwas mehr Stickstoff als die Henneberg'sche. An Pentosanen oder Furfurol liefernden Substanzen ist die nach dem Lebbin'schen Verfahren dargestellte Rohfaser am reichsten, was auch auf Oxydationsprodukte schliessen lässt, da Oxycellulose beim Destilliren mit Salzsäure auch Furfurol liefert. In Bezug auf den Pentosangehalt ist die König'sche Rohfaser am reinsten. Auch die Aschenbestandtheile werden nach dem Lebbin'schen Verfahren am wenigsten gelöst.

Wenn Stickstoffsubstanzen, Pentosane und Aschenbestandtheile die einzigen Verunreinigungen der Rohfaser wären, so dürfte nach obiger Tabelle die nach König erhaltene als die reinste zu betrachten sein, doch fällt es auf, dass nach Abzug der genannten Verunreinigungen das König'sche Verfahren für die Rohfaser aus der Kleie und den Mehlen höhere Werthe liefert als das Henneberg'sche, obgleich letzteres die Cellulose weniger angreift als das König'sche Verfahren. Es wurden 0,361 g nach König erhaltene Cellulose aus Papier noch einige Stunden mit derselben Schwefelsäure-Glycerinmischung gekocht; sie hinterliessen hierbei 0,1705 g oder 47,22 % der angewandten Cellulose. Daher muss man annehmen, dass in der Rohfaser nach König noch andere uns unbekannte oder noch nicht bestimmbare Substanzen zurückbleiben, und nach dem Färben mit Jod bemerkt man unter dem Mikroskop in der That in den Zellen der König'schen Rohfaser aus Mahlprodukten eine Menge dunkler gefärbter Körper, während die Rohfasern nach Henneberg sowohl makro- wie auch mikroskopisch ein bedeutend reineres Aussehen haben.

Zur Elementaranalyse wurden die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Rohfasern aus Stroh benutzt, welche die in der Tabelle angegebenen Mengen von Nukleïn, Pentosan und Asche enthielten. Wir fanden in der Rohfaser dargestellt nach dem Verfahren von

		I.	II.
Henneberg	Kohlenstoff =	43,78 %	44,38 %
„	Wasserstoff =	6,28 %	6,50 %
König	Kohlenstoff =	46,02 %	46,27 %
„	Wasserstoff =	5,80 %	5,98 %
Lebbin	Kohlenstoff =	39,48 %	39,19 %
„	Wasserstoff =	6,53 %	6,67 %
Neues Verfahren	Kohlenstoff =	46,88 %	46,99 %
„	Wasserstoff =	6,04 %	6,04 %

Der bedeutend geringere Kohlenstoffgehalt der Lebbin'schen Rohfaser lässt auf Oxydationsprodukte schliessen. König und Andere fanden in der Rohfaser nach Henneberg einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, was wohl von dem anderen Untersuchungsmaterial abhängt. Merkwürdig ist, dass der Kohlenstoffgehalt der Rohfaser nach dem neuen Verfahren sich nicht dem des Lebbin'schen Verfahrens nähert; vielleicht enthält letztere Oxydationsprodukte ver-

schiedener Stoffe, die bei der neuen Methode schon vor der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds entfernt waren.

Was die Dauer der Ausführung anbetrifft, so ist das Lebbin'sche Verfahren allerdings das kürzeste. Jedoch lässt die lange andauernde Bildung eines dichten Schaumes ein gleichmässiges Bearbeiten der zu vergleichenden Gegenstände nicht zu, denn man ist gezwungen, fortwährend vom Feuer abzuheben und durch Spülen und Rühren mit dem Glasstabe den Schaum und die mit ihm in die Höhe gehobenen Partikel der zu untersuchenden Substanz in die Flüssigkeit zurückzubringen. Das König'sche Verfahren nimmt nicht zu viel Zeit in Anspruch, doch dauert das Filtriren trotz Anwendung einer starken Wasserstrahlpumpe oft 3—4 Stunden. Das Henneberg'sche Verfahren raubt am meisten Zeit, nämlich 2—3 Tage, doch kann man bequem an einem Tage fertig werden und zu gleicher Zeit acht und mehr Bestimmungen ausführen, wenn man statt des Dekantirens zum Absaugen der Flüssigkeit nach $^1/_2$-stündigem Abstehen die bei der neuen Methode beschriebene Vorrichtung benutzt. Man kann auf die Seide noch ein rundes Stück gehärtetes Filtrirpapier legen, das sich jedesmal leicht abspülen lässt.

Das neue Verfahren bietet ja an und für sich keine besonderen Schwierigkeiten, doch steht nicht einem jeden Analytiker ein Autoklav zur Verfügung; auch ist das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich schwierig zu beschaffen, und da diese Rohfaser auch nicht rein ist, ziehen wir auch ihr das Henneberg'sche Verfahren vor.

Wir kommen somit zu folgenden Schlussergebnissen:

1. Das Lebbin'sche Verfahren hat weder einen wissenschaftlichen noch einen praktischen Werth.
2. Das König'sche Verfahren würde besonders bei den Untersuchungen des Viehfutters und der Fäces[1]) vielleicht Anwendung finden können.
3. Zum Vergleich der feineren Mahlprodukte aber würde das Henneberg'sche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser doch noch die zuverlässigsten Anhaltspunkte liefern.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

Von

J. König in Münster i. W.

Die ungleichmässigen Ergebnisse, welche der Verfasser vorstehender Abhandlung nach dem von mir angegebenen Verfahren der Rohfaserbestimmung mit Glycerin-Schwefelsäure erhalten hat, sind wahrscheinlich dadurch verursacht worden, dass er nicht genau meine Angaben innegehalten hat, sondern die Temperaturen beim Kochen zwischen 131—139° schwanken liess. Ich habe aber ausdrück

[1]) K. Mann (Arch. Hyg. 1899, **36**, 158) zeigt, dass zur Bestimmung der Cellulose in Kothe der Fleischfresser die Henneberg'sche Methode nicht anwendbar ist, da nach diesem Verfahren Elastin und auch andere stickstoffhaltige Verbindungen, wie auch stickstofffreie Extraktstoffe nicht genügend entfernt werden. Getrocknetes Rindernackenband hinterliess 47—57 % Unlösliches. Das König'sche Verfahren ist unseres Wissens hierauf noch nicht geprüft worden.

lich betont, dass man beim Kochen nach diesem Verfahren am Rückflusskühler darauf achten müsse, dass die Temperatur zwischen 131—133° liege und nicht darüber hinausgehe; diese Temperatur lässt sich auch ohne grosse Mühe und ohne Zeitverluste leicht innehalten, wenn man Glycerin von genau dem spec. Gewicht 1,229 oder 1,23 sowie lufttrockne Stoffe (mit bis zu 12% Wasser) anwendet und dafür sorgt, dass vom Beginn des Kochens der Flüssigkeit an die Flamme so klein gestellt wird, dass die Flüssigkeit nur schwach siedet und unter fortgesetzter Kühlung nur wenige Tropfen verdichtet werden und zurückfliessen oder sich im Hals des Kolbens ansetzen. Das hat hier wenigstens bei einiger Uebung nie Schwierigkeiten bereitet. Bequemer und sicherer aber ist, was ich ebenfalls in meiner ersten Abhandlung betont habe, das einstündige Dämpfen im Autoklaven bei 137°; dieses erfordert, wenn das Manometer richtig arbeitet, gar keine besondere Aufmerksamkeiten und liefert, wenn man sonst nach meinen Angaben weiter verfährt, stets so genau übereinstimmende Ergebnisse, wie man sie nach Henneberg's Verfahren nur selten erreicht. Auch die Filtration geht nach meinen Angaben glatt und flott von statten, nur empfiehlt sich, bei einigen Stoffen wie z. B. Baumwollesaatmehl vor der Filtration eine stärkere Verdünnung vorzunehmen. Im Gegensatz zu der Schlussfolgerung des Verfassers vorstehender Abhandlung gehen meine Erfahrungen dahin, dass gerade bei feinen Mehlen das Henneberg'sche Verfahren die meisten Schwierigkeiten bereitet, indem die mit Säure erhaltene Flüssigkeit in Folge des hohen Stärkegehaltes der Mehle nur schwierig filtrirt und hier nur selten übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden. Dazu müssen wegen der geringen Menge Rohfaser in den feinen Mehlen grössere Mengen Substanz angewendet werden, was die Beseitigung der Stärke erschwert, weshalb W. Henneberg schon vorgeschlagen hat, die feinen Mehle vor dem Kochen mit Schwefelsäure und Kalilauge mit Malzaufguss zu behandeln. Diese Uebelstände sind aber bei meinem Verfahren nicht vorhanden und gestattet dasselbe, um eine grössere zu wägende Menge Rohfaser zu erhalten, die Anwendung von 5 g Mehl anstatt von 3 g, ohne dass die anderen Bedingungen geändert zu werden brauchen.

Bei der Beurtheilung der einzelnen Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in den pflanzlichen Stoffen muss man berücksichtigen, dass die feste Zellmembran, die in der Rohfaser ermittelt werden soll, in verschiedenen Mengenverhältnissen zu enthalten pflegt:

1. Nukleïnverbindungen
2. Ligninartige Verbindungen
3. Hexosane { Dextrosane (stets); Galaktane (vereinzelt); Mannane (noch unsicher) }
4. Pentosane.

Von diesen Stoffen werden die nukleïn- und ligninartigen Verbindungen vorwiegend durch verdünnte Alkalilauge, die Anhydride der Hexosen und Pentosen (die Saccharo-Kolloide nach B. Tollens) vorwiegend durch die ver-

dünnte Schwefelsäure gelöst und bezeichnet E. Schulze diesen leicht löslichen Theil der Anhydride der Zuckerarten mit „Hemi-Cellulose", während der zurückbleibende schwer lösliche Theil der Zellmembran den Namen „Cellulose" führen soll.

In Wirklichkeit erhält man aber bis jetzt nach keinem Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser reine Cellulose von der allgemeinen Formel n ($C_6H_{10}O_5$) (mit 44,44 % C und 6,17 % H), sondern in Folge vorwiegend des Ligningehaltes (mit durchweg 53—57 % C) einen höheren Kohlenstoffgehalt; ein niedrigerer Gehalt als 44,44 % Kohlenstoff würde auf Zersetzungen in der Zellsubstanz oder auf bisher noch unbekannte Körper in derselben schliessen lassen; die neben den Hexosanen n ($C_6H_{10}O_5$) vorhandenen Pentosane n ($C_5H_8O_4$) erfordern ebenso wie Lignin und Nukleïn einen höheren Kohlenstoffgehalt, nämlich 45,45 %. Mein Bestreben war und ist nur, zunächst ein Verfahren auszumitteln, wodurch es gelingt, die Pentosane thunlichst vollständig von den Hexosanen zu trennen; denn wenn, wie jetzt schon vielfach die Pentosane in einem Futter- oder Nahrungsmittel bestimmt werden, ein Theil derselben aber bei der ebenfalls ermittelten Rohfaser verbleibt, so erscheint diese Stoffgruppe zweimal in der Futtermittelanalyse. Das giebt dann aber ein um so schieferes Bild von der Zusammensetzung der Futter- und Nahrungsmittel, je ungleicher der ursprüngliche und der bei der Rohfaser verbleibende Gehalt derselben an Pentosanen ist, wenn auch der Nährwerth der Pentosane und Hexosane nicht wesentlich verschieden sein mag.

Nach Erreichung dieses Zieles sollte dann ein Verfahren gesucht werden, um auch die ligninartigen Beimengungen von der eigentlichen, nur aus Hexosanen bestehenden Cellulose zu trennen, was bei dem verschiedenen Verhalten derselben gegen verdünnte Alkalilaugen oder schwache Oxydationsmittel geringere Schwierigkeiten bereiten wird.

Mein Verfahren ist daher noch nicht abgeschlossen und hoffe ich, die Versuche demnächst in grösserem Umfange wieder aufnehmen zu können.

Zur chemischen Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln.

Erwiderung auf die Bemerkungen von Prof. Dr. Dietrich-Marburg.

Von

Dr. R. Scherpe,

Technischem Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte.

Auf die Bemerkungen des Herrn Prof. Dr. Dietrich-Marburg in Heft 2, S. 93 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift erwidere ich Folgendes:

Die früher von Professor Dr. Dietrich, Dr. Hebebrand und Welte veröffentlichten Untersuchungen über das Verschimmeln des Brotes waren mir wohl

bekannt. Sie zu erwähnen, bot sich bei Abfassung meiner in Heft 7 des 2. Jahrgangs dieser Zeitschrift (S. 550) veröffentlichten Untersuchungen jedoch kein Anlass. Eine Berücksichtigung dieser Arbeiten wäre nur dann geboten gewesen, wenn die Annahme zu Recht bestände, dass Getreide und das daraus bereitete Mehl und Brot in chemischer Hinsicht, insbesondere als Nährboden von Mikroorganismen, gleichartig sind. Die Richtigkeit dieser Annahme vermag ich jedoch nicht zu erkennen. Gegenstand der von mir veröffentlichten Untersuchungen war überdies, die Veränderungen völlig gesunden Getreides zu erforschen, welches sonach keinerlei Art von Einflüssen auf seine chemische Zusammensetzung, wie sie von Mikroorganismen, deren Wirksamkeit bei der Brotbereitung doch bedeutend ist, ausgeübt werden, unterworfen war. Bei dieser Fragestellung mussten solche Untersuchungen der Betrachtung fern bleiben, welche, wenn sie auch in einem Punkte sich mit den von mir ausgeführten berührten, doch wegen der abweichenden Natur des Untersuchungsgegenstandes sonstiger Beziehungen zu jenen entbehrten.

Zur Untersuchung eihaltiger Teigwaaren.

Von

Dr. **Bein** in Berlin.

In den beiden in den letzten Heften dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlungen des Herrn Dr. Juckenack[1]) wird meiner im Jahre 1890 veröffentlichten Methode der quantitativen Bestimmung der Eisubstanz kritisirend gedacht. Hierzu bemerke ich Folgendes:

Eine Nachprüfung der Litteraturangaben über die Zusammensetzung der Eigelbbestandtheile erschien seiner Zeit nicht erforderlich, sie dürfte auch durch die Veröffentlichungen des Herrn Dr. Juckenack noch nicht in erschöpfender Weise erfolgt sein und wäre die Annahme eines neuen Faktors zur Berechnung der Dottersubstanz noch des Weiteren zu begründen.

Bezüglich der Durchführung meiner Methode hatte ich mir eingehendere Mittheilungen vorbehalten und erwähne hier nur, dass bei den diesbezüglichen Untersuchungen in meinem Laboratorium schon behufs Austrocknung der sich bekanntlich leicht verändernden Eigelbbestandtheile der Extraktion mit Aether eine solche mit Alkohol vorangeschickt wurde, wie dies auch von mir in Heft 1 des Centralorgans für Waarenkunde bereits vor Jahren (1890) angedeutet worden ist. Beide Auszüge gelangten vereint zur Veraschung.

Wie Herr Dr. Juckenack selbst anführt, ist die von mir[2]) angegebene Methode der Ermittelung der Eisubstanz die erste gewesen, welche auf der Bestimmung der organischen Phosphorsäuren beruht.

---

[1]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 905 und 1900, **3**, 1.

[2]) Ber. Deutsch. chem. Ges. 1890, **23**, 423.

Die etwaige Benutzung des Cholesterin- und Proteïngehaltes eihaltiger Teigwaaren zur Feststellung der verwandten Eimenge wurde meines Wissens ebenfalls zuerst von mir im gleichen Jahre (1890) im Märzhefte der Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde eingehend beleuchtet. Die Principien, welche dem von Herrn Dr. Juckenack jetzt beschriebenen Untersuchungsgang zu Grunde liegen, sind somit nicht neu, sondern bereits früher von mir veröffentlicht worden.

Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen.

Von

Dr. A. Juckenack.

Zu vorstehenden Ausführungen des Herrn Dr. Bein bemerke ich, dass ich eine eingehendere Entgegnung unter Hinweis auf die Begründungen in meinen einschlägigen Arbeiten für überflüssig erachte. Ich überlasse es zudem dem Urtheil der Sachverständigen, darüber zu entscheiden, ob meinen Arbeiten über die Zusammensetzung des Hühnereies und die Untersuchung eihaltiger Teigwaaren neue Gedanken und Gesichtspunkte zu Grunde liegen und ob sie, abgesehen von den Ergebnissen der Nachprüfung des Phosphorsäuregehaltes im Eigelb, die Herrn Dr. Bein früher nicht erforderlich erschienen ist, noch neue Thatsachen bringen. Die Heranziehung des Cholesterins zum Nachweis von Eisubstanz in Teigwaaren ist in der mir bisher unbekannten Abhandlung im Märzhefte der Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde 1890 von Herrn Dr. Bein nicht nur nicht empfohlen worden, sondern Herr Dr. Bein schreibt daselbst unter S. 55 Folgendes:

> „Man könnte nun annehmen, dass dadurch" (dass in Eiernudeln 0,015% Cholesterin gefunden wurde) „ein wichtiger Faktor für die positive Angabe des Vorhandenseins der Eibestandtheile gewonnen sei. Dieser Annahme stellt sich die Thatsache entgegen, dass Weizenmehl, in gleicher Weise wie die sogenannten Eiernudeln behandelt, ebenfalls Cholesterin, wenn auch nur 0,006% zurückliess. Ritthausen giebt überdies schon das Vorhandensein von Cholesterin im Weizenmehl an."

Also hierauf begründet Herr Dr. Bein seine Priorität in der Frage des qualitativen Nachweises von Eigelb mit Hilfe von Cholesterin, ohne überhaupt damals Phytosterin und eine Unterscheidung und einen Nachweis desselben im Mehl herangezogen zu haben! Was damals von ihm aus klar ersichtlichen Gründen verworfen wurde oder wie beim Proteïn „keinen Anspruch auf irgend welche wissenschaftliche Exaktheit erheben" konnte, wird heute zur Begründung einer Priorität und zur kurzhändigen Abfertigung eingehender Arbeiten zu benutzen versucht.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

F. Glaser: Ueber Indikatoren für die Alkalimetrie. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 273—278.

Verf. bringt in vorliegender Arbeit einige Ergänzungen zu seiner früheren Mittheilung (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 61). Er stellt die Indikatoren übersichtlich in 3 Gruppen zusammen.

I. Gruppe. (Gegen Alkali empfindlich.)

a) Tropäolin 00. b) Methyl-Aethylorange und Dimethylamidobenzol. c) Kongoroth, Benzopurpurin, Jodeosin und Cochenille. d) Lackmoid.

II. Gruppe.

a) Fluoresceïn, Phenacetolin. b) Alizarin, Orseille, Galleïn, Hämatoxylin. c) Lackmus. d) p-Nitrophenol und Guajaktinktur. e) Rosolsäure.

III. Gruppe. (Gegen Säuren empfindlich.)

a) Tropäolin 000. b) Phenolphtaleïn, Curcuma, Curcumin W, Flavescin. c) α-Naphtolbenzeïn. d) δ-Poirrier's Blau C_4B.

Die angeführten Indikatoren nehmen in dieser Anordnung vom ersten Glied der I. Gruppe beginnend in ihrer Empfindlichkeit gegen Alkalien ab, gegen Säuren zu. Die in den einzelnen Untergruppen zusammengestellten sind gleichwerthig.

Die Reaktionsfähigkeit hängt ab von der Stärke des Säuremoleküls; dasselbe ist stark ausgeprägt in der ersten Gruppe, daher die grosse Reaktionsfähigkeit gegen Basen, Beständigkeit der Salze und Unempfindlichkeit gegenüber schwachen Säuren. Umgekehrt verhalten sich die Indikatoren der dritten Gruppe; dieselben sind wenig empfindlich gegen Basen, ihre Salze sind unbeständig, dagegen sind sie aber gegen Säuren sehr empfindlich. Die Indikatoren der Gruppe II stehen in ihren Eigenschaften zwischen den alkali- und säureempfindlichen der Gruppen I und III.

Verf. weist darauf hin, dass aus dem Verhalten verschiedener Säuren oder Basen zu den Indikatoren auf Natur und Stärke jener geschlossen werden kann. Ameisensäure lässt sich mit Lackmoid ziemlich scharf, mit Lackmus sehr scharf titriren; für die Essigsäure wendet man bereits einen Indikator der dritten Gruppe an, da diese mit Lackmus nicht mehr scharf umschlägt. Dieses Verhalten stimmt mit dem elektrischen Leitungsvermögen und der Thatsache überein, dass homologe Säuren bei gleicher Anzahl von Carboxylgruppen um so stärker sind, je geringer ihr Molekulargewicht ist. Aehnliches gilt auch für mehrbasische Säuren, bei welchen ausserdem noch die Anzahl der Hydroxylgruppen die Stärke beeinflussen, z. B. Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure.

Bezüglich der Titration der Basen ist zu bemerken, dass hierzu sämmtliche Indikatoren zu verwenden sind, falls starke fixe Basen vorliegen. Es gilt auch hier das allgemeine Gesetz, dass ein Indikator nur dann den Reaktionsumschlag scharf anzeigt, wenn das gebildete Reaktionsprodukt gegen den Indikator neutral ist. Die mineralsauren Salze schwächerer Basen erleiden durch Wasser eine mehr oder weniger weitgehende Hydrolyse, wodurch der stärkere der Komponenten, hier die Säure, zur Geltung kommt; ein solches Verhalten zeigen die fixen Basen nicht. Wenn diese aber in sehr starker Verdünnung nicht mehr scharf titrirt werden können, so ist hierfür nicht so sehr die Hydrolyse der Salze als die des Indikators selbst die Veranlassung. Aus

diesem Grunde hat man von der direkten Uebertragung der Indikatoren in die wässrigen Lösungen Abstand genommen und sich des Jodeosins in ätherischer Lösung bedient. Aehnliches gilt für schwächere Säuren. Essigsaures Natron reagirt auf die Indikatoren der Gruppe I und II alkalisch, weil der stärkere der bei der Hydrolyse freiwerdenden Komponenten, hier die Base, auf den Indikator einwirkt.

Diese hydrolytischen Wirkungen sind früher vielfach auf den Einfluss der Kohlensäure zurückgeführt worden; z. B. das Verblassen einer durch Phenolphtaleïn schwach gerötheten alkalischen Lösung, was aber, wie Verf. durch Versuche beweist, irrthümlich ist. Gegen Phenolphthaleïn sowohl als alle anderen Indikatoren der dritten Gruppe wirkt Wasser wie eine Säure; in geringen Verdünnungen unmerklich, in stärkeren aber derart, dass eine absolut scharfe Titrirung unmöglich ist und man eine quantitativ zu berücksichtigende Menge Lauge nöthig hat, um die hydrolysirende Wirkung des Wassers zu überwinden.

Umgekehrt sind die Wirkungen einer starken Verdünnung auf die Indikatoren der ersten Gruppe, indem hier ein Mehrverbrauch an Säure nöthig wird, um auf die neutrale Uebergangsfarbe einzustellen. Diese Thatsache lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass eine, wenn auch geringe Dissociation des Wassers in seine Ionen H und OH stattfindet. Da nun die Indikatoren der I. Gruppe gegen Säuren unempfindlich sind, so kommt das basische Ion zur Geltung; die Indikatoren dieser Gruppe zeigen eine alkalische Reaktion des Wassers an. *J. Mayrhofer.*

Arthur Marschall: Ueber die Herstellung von Normallösungen der Schwefelsäure. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 4—6 (Fortsetzung des Referates in dieser Zeitschrift 1899, **2**, 658) und 1899, **18**, 1091.

Die Menge der Säure, welche zur Herstellung von n Liter einer Normallösung vom Säuregehalt A nöthig ist, wird nach folgender Formel gefunden:

$$W = n \cdot A \times \frac{100}{P}.$$

Eine grössere Genauigkeit (1 : 7000) kann noch erreicht werden, wenn der Auftrieb der Luft berücksichtigt wird, d. h. die Gewichte auf den leeren Raum reducirt werden. In zwei Tafeln für Temperaturen von 15 und 18° C. theilt Verf. die berechneten Werthe mit.

Verf. giebt an, dass nach diesem Verfahren eine genaue Normallösung in einer Stunde hergestellt sein kann und dass nach keiner anderen Methode in gleich einfacher und sicherer Weise Normalschwefelsäure bereitet werden könne. Ist das specifische Gewicht einer koncentrirten Schwefelsäure genau bestimmt, so kann die Säure für spätere Verwendung vorräthig gehalten werden. Verf. theilt noch mit, dass der Titer einer aus reiner Schwefelsäure des Handels und aus einer durch wiederholtes Ausfrieren gereinigten Säure hergestellten Normalsäure sich nur durch die von unvermeidlichen Versuchsfehlern veranlassten Differenzen unterschied. Die gleichen Volumina der beiden Säuren verbrauchten 56,89 und 56,87 ccm einer Normalnatronlauge.

In dem Nachtrage giebt Verf. noch folgende Formel an für die Berechnung des Procentgehaltes (P) an Schwefelsäure aus dem specifischen Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur:

$$P = S\ (85{,}84 + 0{,}05\ T - 0{,}0004\ t^2).$$

In dieser Formel bedeutet S das specifische Gewicht bei T° Celsius vergleichen mit Wasser von t° Celsius. *J. Mayrhofer.*

A. Seyda: Ueber Urtiterstellung von Säure. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 141—151.

Während der Verwendung von Weinstein und Salmiak als Urtitersubstanz der bequemen Reindarstellung dieser Salze wegen keinerlei Schwierigkeiten entgegenstehen, ist dies nicht bei dem Natriumkarbonat der Fall. Verf. kann die schon wiederholt gemachten Beobachtungen über die Zersetzung desselben beim unvorsichtigen Erhitzen (Schmelzen) nur bestätigen, anderseits aber auch feststellen, dass selbst durch vierstündiges Erhitzen auf 250° über dem Pilzbrenner das Bikarbonat nicht immer vollständig in das Monokarbonat übergeführt wird. Vermeidet man jedoch festes Anpressen des Salzes an die Tiegelwand und füllt es möglichst feingepulvert (vollständig klümpchenfrei) möglichst locker in den Tiegel ein, so genügt einstündiges Erhitzen auf 220° (Trockenschrank oder Pilzbrenner), um ein für die genaue Titerstellung brauchbares Präparat zu erhalten.

Verf. ist auf diese Weise mit Salmiak (sublimirt), Weinstein und Soda bei Anwendung von Phenolphtaleïn und Kongoroth zu vollständig übereinstimmenden Resultaten gelangt. *J. Mayrhofer.*

E. Riegler: Ein neuer Indikator für Acidimetrie und Alkalimetrie. — Bulet. Soc. de Sciinte din Bùcùresci 1899, 7, 453 nach Chem.-Ztg 1889, 23, Rep. 93.

Guajakol vereinigt sich in alkalischer Lösung mit Diazoparanitroanilin zu einem braunen Diazofarbstoff ($NO_2 . C_6 H_4 N : NC_6 H_3 . (O . CH_3) . OH$), der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. 0,2 g dieses Farbstoffes in 100 ccm Alkohol gelöst, geben einen trefflichen Indikator, der Phenolphtaleïn an Empfindlichkeit übertrifft. Die schön roth gefärbte alkalische Lösung schlägt beim Neutralisiren in grünlichgelb um. *J. Mayrhofer.*

C. G. Hopkins: Einige Fehler bei der Bestimmung des Stickstoffs. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, 20, 961—965.

In Amerika scheint man bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl das Ammoniak in titrirter Salzsäure aufzufangen und den Ueberschuss mit titrirter Ammoniaklösung zurückzutitriren. Hierbei können durch Verdunsten von Ammoniak aus der Titrirflüssigkeit beim Austropfen ziemlich beträchtliche Fehler entstehen (bis zu 0,6 ccm auf 19,82 ccm Ammoniaklösung). Ferner findet ein Verlust von Ammoniak statt, wenn die Spitze des Destillationsrohres nicht genügend tief in die vorgelegte Säure taucht und eine genügende Vermischung des Inhaltes der Vorlage nicht stattfindet. Man zieht zweckmässig die Kühlerröhre bis zu einem Durchmesser von 4—5 mm aus und lässt ihre Spitze bis auf den Boden der Vorlage reichen. *K. Windisch.*

L. Maquenne und E. Roux: Beobachtungen über die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. — Ann. Chim. anal. 1899, 4, 145—149.

Verff. theilen die Erfahrungen mit, welche sie bei Ausführung des Kjeldahl'schen Verfahrens zu machen Gelegenheit hatten.

Die Aufschliessung verläuft am raschesten, wenn die Substanz (0,5—1,0 g) unter Zusatz von 0,5 g Quecksilber und 3 g Sulfat mit der konc. Schwefelsäure verbrannt wird. Um richtige Resultate zu erhalten, ist jedoch die Flüssigkeit nach dem Hellwerden noch eine halbe Stunde zu erhitzen, da erst nach dieser Zeit sämmtlicher Stickstoff in Ammoniak übergeführt ist. Zur Abscheidung des Quecksilbers empfehlen Verff., an Stelle von Schwefelnatrium phosphorige Säure in saurer Lösung anzuwenden,

welche das Quecksilber sofort abscheidet, und wodurch Fehler vermieden werden, die bei der Sulfidfällung nicht ausgeschlossen sind. Als solche erwähnen sie die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher sich dem Destillate beimengt, und ferner Ammoniakverlust in Folge der Bildung von schwer zersetzbarer Quecksilber-Ammoniak-Verbindung, da Schwefelquecksilber in der alkalischen Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist.

Der Zusatz von Zink, welcher ganz allgemein zur Vermeidung des Stossens bei der Destillation der alkalischen Flüssigkeit geschieht, ist gleichfalls zu vermeiden, weil durch das Zink die als Verunreinigung der Schwefelsäure etwa vorhandene Salpetersäure gleichfalls zu Ammoniak reducirt wird. Verff. empfehlen ausgeglühtes Bimsteinpulver. Verff. fanden in 20 ccm reiner konc. Schwefelsäure bis 0,003 g Stickstoff; überhaupt sind nur vollkommen reine Reagentien anzuwenden, da die durch die Verunreinigungen entstehenden Fehler sich summiren und durch Korrekturen nicht beseitigt werden können.

Bei der Neutralisation der Schwefelsäure mit kohlensäurehaltiger Lauge können erhebliche Mengen von freier Kohlensäure entstehen, welche mit den Ammoniakdämpfen in die Vorlage gelangen und die Titration (Lackmus als Indikator) ungünstig beeinflussen. Um diese Kohlensäure zu entfernen, bringen Verff. in den Hals des Kolbens einen aus Drahtnetz gefertigten Cylinder mit Bimsteinstückchen gefüllt, welcher mit Lauge getränkt ist, an; die Kohlensäure wird dadurch vollständig zurückgehalten. Was die Zeitdauer der Destillation anbelangt, so genügt eine halbe Stunde, um mit etwa 45 ccm Destillat sämmtliches Ammoniak in der Vorlage aufgefangen zu haben.

Als Indikator empfehlen Verff., Lackmus anzuwenden. *J. Mayrhofer.*

Konrad Wedemeyer: Zur Methode der künstlichen Verdauung stickstoffhaltiger Futterbestandtheile. — Landw. Vers.-Stat. 1899, **51**, 375—385.

Die Arbeit des Verf.'s betrifft die Konservirung des Magensaftes und den Ersatz des letzteren durch Pepsin. Als Konservirungsmittel dienten Thymol, Chloroform, Formaldehyd und Toluol. Die nach der Stutzer'schen, von Kühn (Landw. Vers.-Stat. 1894, **44**, 188) verbesserten Methode mit Baumwollsaatmehl durchgeführten Versuche ergaben, dass der ohne Zusatz verwendete Magensaft, selbst nach 6 Monate langem Stehen, die grösste Menge Stickstoffsubstanz in Lösung brachte. Von den Konservirungsmitteln bewährte sich am besten das Chloroform, welches, in einer Menge von 0,5—1 % der Verdauungsflüssigkeit zugesetzt, die lösende Wirkung des Ferments nur wenig beeinflusste, während Thymol in Mengen von 0,1 % eine verdauungshemmende Wirkung ausübte.

Die Versuche mit Lösungen des käuflichen Pepsins an Stelle des Magensaftes ergaben, dass der letztere zwecks Bestimmung der Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Futterbestandtheile unbedenklich durch Pepsin ersetzt werden kann. In Anlehnung an die Kühn'sche Vorschrift verfuhr der Verf. bei seinen Versuchen wie folgt: 2 g des Futtermittels wurden in einem Becherglase mit 490 ccm einer klaren Lösung übergossen, welche 1 g Pepsin und 10 ccm 25 %-ige Salzsäure enthielt. Das Glas wurde mit einer Platte bedeckt und der Inhalt bei 37—40° unter häufigem Umrühren 48 Stunden lang digerirt. Nach 24-stündiger Einwirkung wurden nochmals 10 ccm Salzsäure zugefügt. Nach Beendigung der Verdauung wurde die ungelöste Substanz auf einem Filter gesammelt, und nach dem Auswaschen mit warmem Wasser, Alkohol und Aether der Stickstoffgehalt derselben ermittelt. *A. Hebebrand.*

F. W. Traphagen und **W. M. Cobleigh:** Beiträge zur Bestimmung der Kohlenhydrate. — Journ. Amer. chem. Soc. 1899, **21**, 369—373; Chem. Centrbl. 1899, I, 1116.

Verff. bestimmen das bei der Reduktion aus alkalischer Kupferlösung in üblicher Weise abgeschiedene Kupferoxydul titrimetrisch, indem sie dasselbe nach dem Filtriren durch ein Asbestfilter und Auswaschen, in Wasser suspendiren, 50 ccm einer gesättigten Ferrisulfatlösung und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure zusetzen und die Menge des gebildeten Ferrosalzes mit Chamäleonlösung ermitteln. Zu erwähnen ist, dass nach ihren Versuchen das Kupferoxydul durchaus nicht so leicht oxydirbar ist, wie gewöhnlich angenommen wird; selbst bei 24-stündigem Stehen des Kupferoxydulniederschlags in der Fällungsflüssigkeit soll eine merkbare Oxydation nicht stattfinden.

Verff. berichten auch über den Einfluss, den der Barometerstand auf den Reduktionswerth der Dextrose nach dem Allihn'schen Verfahren ausübt. Für den mittleren Barometerstand von 637 mm (Siedepunkt des Wassers 95°) finden sie 1 mg Kupfer = 0,5678 mg Dextrose, während nach Allihn je nach der Koncentration 1 mg Kupfer 0,509—0,539 mg Dextrose entspricht. Verff. glauben auch, dass der Kupferoxydulniederschlag nicht nur Kuproxyd, sondern noch Kupfer in anderer Form enthält, da die Kupferbestimmung im Niederschlag auf elektrolytischem Wege ausgeführt grössere Mengen von Kupfer ergiebt, als durch Titration mit Permanganat gefunden werden (1 : 0,9905). *J. Mayrhofer.*

N. Schoorl: Zur jodometrischen Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 633—635.

Das von Lehmann (Arch. Hyg. 1897, **30**, 267) und Riegler (Diese Zeitschrift 1898, **1**, 325) empfohlene Verfahren der jodometrischen Bestimmung des nicht reducirten Kupfers hat Maquenne (Diese Zeitschrift 1899, **2**, 660) noch zu vereinfachen gesucht, indem er, ohne das ausgeschiedene Kupferoxydul aus der Flüssigkeit zu entfernen, die abgekühlte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark ansäuert und nach Zusatz von Jodkalium das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung bestimmt. Er setzt dabei voraus, dass das Kuproxyd sich mit der gebildeten Jodwasserstoffsäure ohne Jodabscheidung zu Kupferjodür umwandelt. Dies ist aber nicht der Fall, da die Schwefelsäure lösend auf das Oxydul einwirkt, wobei durch Oxydation Kupfersulfat entsteht. Ueberdies macht der grosse Ueberschuss an Schwefelsäure den Farbenumschlag undeutlich, da der gelben Farbe des Kuprojodids wegen Stärkelösung als Indikator benutzt werden muss und die blaue Farbe der Jodstärke in stark saurer Lösung am Ende weinroth überschlägt. Dies sind die Gründe, warum dieses Verfahren ungenaue (zu hohe) Resultate ergiebt. Die Reaktion zwischen $CuSO_4 + 2HJ$ in saurer Lösung ist eine Gleichgewichtsreaktion, die sich in dem Maasse vollzieht, als das frei gewordene Jod durch das Thiosulfat weggenommen wird; diese Einstellung des Gleichgewichts geht besser vor sich bei Gegenwart eines Ueberschusses von Jodkalium als grösserer Mengen Schwefelsäure. Verf. fügt daher zur alkalischen Flüssigkeit das Jodkalium und säuert darauf schwach an und erhält Resultate, welche die direkte Benutzung der Tabellen von Allihn, Meissl, Soxhlet, Wein u. s. w. erlauben. Er giebt folgende Vorschrift:

10 ccm Fehling'scher Kupferlösung (69,28 g in 1000 ccm, wovon 10 ccm = 27,74 ccm $^1/_1$ N.-Thiosulfat) werden mit 10 ccm der alkalischen Seignettesalzlösung (346 g Seignettesalz, 100 g Natron in 1000 ccm) gemischt, auf 50 ccm aufgefüllt und auf dem Drahtnetz mit Asbestpappe, die einen kreisförmigen Ausschnitt von 6 cm Durchmesser hat

2 Minuten lang gekocht. Nachdem die Flüssigkeit unter dem Wasserstrahl rasch abgekühlt wurde, werden erst 10 ccm einer 20 %-igen Jodkaliumlösung, dann 10 ccm einer 25 %-igen Schwefelsäure zugefügt und das ausgeschiedene Jod sofort mit der $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung titrirt, wobei man gegen Ende der Titration etwas Stärkelösung hinzufügt und auf den Umschlag von schwachblau in rahmgelb einstellt. Damit ist der Werth der Kupferlösung festgestellt. In gleicher Weise wird mit Zuckerlösungen gearbeitet (die höchstens 0,09 g Glukose oder invertirten Rohrzucker, bezw. 0,125 g Laktose enthalten dürfen); das Gesammtvolum wird auf 50 ccm gebracht. Die Differenz der beiden Titrationen ist auf Zucker umzurechnen. Verf. hat auf Grund empirisch ermittelter Zahlen eine Tabelle aufgestellt, aus welcher die verschiedenen Zuckerarten entsprechenden Werthe direkt entnommen werden können.

Falls nicht reine Zuckerlösungen zur Titration gelangen, hat man sich vorher zu überzeugen, ob die anzuwendenden Flüssigkeiten nicht schon an und für sich oder nach dem Kochen mit der Fehling'schen Lösung Jod zu binden im Stande sind. *J. Mayrhofer.*

G. Meillère und Ph. Chapelle: Bestimmung der Zuckerarten durch Wägen des Kupferniederschlags. — Bull. Soc. Chim. Paris 1899, [3], **21**, 515.

Die Verff. haben die gewöhnliche gewichtsanalytische Bestimmung des Zuckers abgeändert, indem sie die Filtration durch Centrifugiren ersetzen und die Reduktion des Kupferoxyduls einfach unterlassen. Die Reduktion der Fehling'schen Lösung geschieht gleich in den Centrifugirröhrchen, wobei ein Salzbad als Wärmequelle dient. Nach mehrmaligem Auswaschen mit kochendem Wasser werden die Röhrchen bei 150° während 5 Minuten getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Da gewisse Glassorten durch die alkalische Flüssigkeit leicht angegriffen werden, empfiehlt es sich, das Gewicht der Röhrchen nach der Bestimmung zu kontrolliren. [Diese Methode scheint weder einfacher noch genauer als die herkömmliche zu sein. Ref.] *A. Hebebrand.*

H. Barth: Ueber einige Aenderungen der Lehmann'schen Methode zur Bestimmung von Zucker. — Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, **37**, 290—292.

Bei der Lehmann'schen Modifikation des de Haën'schen Verfahrens der titrimetrischen Kupferbestimmung (Arch. Hyg. 1897, **30**, 267) bildet die Gegenwart grösserer Mengen von Kupferjodür eine nicht unerhebliche Fehlerquelle, indem dadurch das scharfe Erkennen des Umschlagens von violett in farblos (Stärke als Indikator), welches durch die Thiosulfatlösung bewirkt wird, ganz ausserordentlich erschwert wird. Verf. vermeidet durch folgende Abänderungen diese Fehlerquelle: Die zu verwendende Fehling'sche Lösung enthält in 500 ccm 34,5 g Kupfersulfat; gleichfalls auf 500 ccm gebracht wird eine Lösung von 173 g Seignettesalz und 125 g festem Kalihydrat. Vor dem Beginn des Versuches werden genau 50 ccm von diesen beiden getrennt aufzubewahrenden Lösungen gemischt, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf 250 ccm verdünnt. Diese verdünnte Lösung wird, wenn sich auch kein Kupferoxydul abgeschieden hat, durch ein kleines doppeltes Filter (10 cm Durchmesser) filtrirt. Von dem Filtrat werden 50 ccm in einem gut verschliessbaren Glascylinder mit 20 ccm (25 %-iger) Schwefelsäure, 5 ccm einer koncentrirten Jodkaliumlösung (2 g Jodkalium + 5 ccm Wasser) versetzt, gut durchgeschüttelt und etwa eine Stunde ruhig stehen gelassen. In der klaren überstehenden Jodlösung wird der Gehalt an freiem Jod durch Titration mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung bestimmt. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung = 0,02488 g $CuSO_4 + 5\,aq$; 1 g ($CuSO_4 + 5\,aq$) = 0,14413 g Trau-

benzucker. Die Zuckerbestimmung wird nun in derselben Weise ausgeführt. Je 50 ccm der Kupfer- und Seignettesalzlösung werden gemischt, 5 ccm der Zuckerlösung hinzugefügt, gleich lange wie beim Einstellen der Fehling'schen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt u. s. w. Werden gleiche aliquote Mengen der Jodlösung zur Jodbestimmung angewendet, so kann aus der Differenz der zur Titrirung gebrauchten Anzahl Kubikcentimeter Thiosulfatlösung die Menge des reducirten Kupfers bez. die derselben entsprechende Menge Dextrose berechnet werden. Vergleichende Bestimmungen nach Allihn ergaben bis auf Einheiten der zweiten Decimale übereinstimmende Resultate. *J. Mayrhofer.*

R. H. Parker: Vergleich der Pikrinsäure- und Fehling'schen Methode zur Bestimmung des Zuckers. — Pharmaceutical Journ. 1899, [4], 9, 97—98.

Diese beiden Methoden besitzen für den Pharmaceuten einen besonderen Werth, insofern sie keinerlei specielle Apparate voraussetzen. Die kolorimetrische Pikrinsäuremethode, die an und für sich leicht und rasch ausführbar ist, verliert diesen Vorzug, wenn die die Reaktion störenden Nichtzuckersubstanzen entfernt werden müssen, und die Fehling'sche Methode versagt in gleicher Weise bei sehr zuckerarmen Lösungen, weil in diesem Fall das Kupferoxydul sich nicht glatt abscheidet und in der undurchsichtigen Flüssigkeit die Beendigung der Reaktion nicht sofort scharf zu erkennen ist und auch die Färbung des alkalischen Harns selbst sehr störend wirkt. Durch Zusatz von Dextroselösung von bekannter Koncentration kann diesem Uebelstand abgeholfen werden, allein bessere Resultate werden noch erhalten, wenn statt käuflicher Dextrose, die sich gegen Fehling'sche Lösung, wie Verf. meint, anders verhält als Harnzucker, sterilisirter zuckerreicher Harn selbst angewendet wird. Nach beiden Methoden ausgeführte Bestimmungen ergeben immerhin noch recht erhebliche Unterschiede (0,1—0,4 %!), und so werthlos dieses Verfahren darnach erscheinen mag, so bemüht sich Verf., der Einfachheit der Methode wegen, diesen Fehler womöglich zu beseitigen, indem er den Einfluss der verschiedenen Substanzen des Harns auf die Reduktion des Kupferoxyds und der Pikrinsäure festzustellen sucht. Er findet, dass das Undurchsichtigwerden der Fehling'schen Lösung durch alkalischen Harn, d. h. die Bildung des gelben, sich schwer absetzenden Kupferoxyduls für die Glykose charakteristisch ist und nicht veranlasst wird durch andere Harnbestandtheile, ferner, dass diese Substanzen in Bezug auf die Pikrinsäurereaktion selten einen grösseren Fehler als 0,35 % Zucker veranlassen können. Ergiebt die Pikrinsäurereaktion weniger als 0,4 % Zucker, so kann die wirklich vorhandene Zuckermenge annähernd dadurch festgestellt werden, dass man die Flüssigkeit so weit verdünnt und langsam in kochende Fehling'sche Lösung tropfen lässt, bis die blaue Farbe unverändert bleibt und erst eine Minute nachher die gelbe Ockerfarbe annimmt. Dieser Punkt tritt nach den Versuchen des Verf.'s ein, wenn die Lösung 0,2 % Zucker enthält; bei einer weiteren Verdünnung auf die Hälfte erscheint die Ockerfarbe erst nach 5—10 Minuten.

[Ref. konnte nicht entnehmen, wie lange das Kochen der Fehling'schen Lösung zu unterhalten ist.] *J. Mayrhofer.*

H. Jessen-Hansen: Ueber die Bestimmung des Invertzuckers bei Gegenwart von Rohrzucker. — Meddelelser for Carlsberg Laboratoriet 1899; Zeitschr. ges. Brauw. 1899, 22, 476—480.

Bruhns hat (Diese Zeitschrift 1899, 2, 804.) das Verfahren von Kjeldahl zur Bestimmung der Zuckerarten kritisirt und dasselbe besonders bei Gegenwart von Rohr-

zucker für ungenau erklärt, da Rohrzucker gleichfalls Reduktionsvermögen besitze. Da Kjeldahl seiner Zeit das Verhalten des Rohrzuckers gar nicht berücksichtigte, so stellte Verf. Versuche an über die Bestimmung des Invertzuckers bei Gegenwart grösserer Mengen Rohrzucker, welche in der That eine erhebliche, aber nicht konstante Reduktionsfähigkeit des Rohrzuckers ergaben. Nach Kjeldahl's Vorschrift geben 10 g Zucker mit 30 ccm Fehling'scher Lösung behandelt 102—114 mg Kupfer, bei Anwendung der doppelten Menge Seignettesalzlösung und nur 5 Minuten Erhitzungsdauer wird die reducirte Kupfermenge auf etwa 14 mg herabgesetzt, wodurch das Verfahren anwendbar wird: Zu 30 ccm Fehling'scher, nach Kjeldahl's Vorschrift bereiteter Lösung, die aber 10,4 (statt 5,2) g Seignettesalz enthält, wurden verschiedene abgewogene Mengen einer 1%-igen Invertzuckerlösung gegeben, hierauf 40 ccm einer 25%-igen Rohrzuckerlösung hinzugefügt, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und im Wasserstoffstrom 5 Minuten in siedendem Wasser erhitzt u. s. w. Indem Verf. das Rohrzucker-Invertzuckerverhältniss noch insofern abänderte, als einer 10%-igen Rohrzuckerlösung abgewogene Mengen einer 1%-igen Invertzuckerlösung hinzugefügt wurden, so dass Invertzucker und Rohrzucker = 2,000 g, in einem dritten Falle R + I = 0,15 g betrugen, erhielt er Resultate, welche ihm die Aufstellung von 3 Gleichungen ermöglichten, deren Richtigkeit wieder durch zahlreiche Versuche bestätigt wurde.

Aus der allgemeinen Gleichung $Cu = a + bS - cS^2$ berechnet sich für die angegebenen 3 Koncentrationen:

I. $Cu = 14{,}20 + 1{,}92836\,S - 0{,}00104896\,S^2$

II. $Cu = 5{,}34 + 1{,}86918\,S - 0{,}0008847\,S^2$

III. $Cu = 0{,}32 + 1{,}89840\,S - 0{,}00110589\,S^2$, während für reinen Invertzucker die Gleichung: $Cu = 0{,}26 + 1{,}86001 - 0{,}000846315\,S^2$ gilt.

Die nach diesen Gleichungen berechneten Tabellen zeigen, wie erwähnt, brauchbare Uebereinstimmung mit den direkt ermittelten Zahlen.

Verf. bemerkt noch, dass man die Filterröhre für das mit Aether gereinigte Kupferoxydul nicht vor der Reduktion des Kupfers trocknen darf, sondern sie gleich an den Wasserstoff-Apparat anlegen muss. Man kann dann sofort erhitzen, da die entweichende Mischung von Wasserstoff, Luft und Alkohol- und Aetherdämpfen ohne Explosion ruhig abbrennt.

J. Mayrhofer.

J. K. Haiwood: Bestimmung von Calcium und Magnesium in Aschen. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 508—511.

Die Bestimmung der beiden genannten Metalle in Aschen nach der officiellen Methode bedingt die vorhergehende Abscheidung der Phosphate der Thonerde und des Eisens. Da Filtration und Auswaschen dieser voluminösen Niederschläge einen erheblichen Zeitverlust veranlassen, so vermeidet Verf. diese Operationen, indem er die Lösung nach Fällung der Phosphate auf ein bestimmtes Volumen auffüllt und, ohne das Volumen des Niederschlags zu berücksichtigen, einen aliquoten Theil des Filtrats auf ein kleines Volumen eindampft, mit Ammoniak versetzt, um möglicherweise zurückgebliebene Spuren von Eisen zu entfernen, dann mit Brom das Mangan ausfällt und im Filtrat dann Kalk und Magnesia bestimmt. Die Resultate sind annähernd genau.

J. Mayrhofer.

Josef und Jan Frič: Neuerungen an Polarisationsapparaten mit Keilkompensation. — Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1899, 403—405.

Bei dem neuen Apparat sind 3 Neuerungen zur Ausführung gelangt:

1. Skala und Nonius sind auf Glas geätzt, was die deutlichste Ablesung auch bei gedämpftem Licht gestattet.

2. Alle feineren Theile des Analysators: Keile, Skala, Zahnstange, Schlittenführung, Korrektionsschraube sind in einem staubdichten Kasten verschlossen.

3. Zur Beleuchtung der Skala durch künstliches Licht ist dasjenige Licht benutzt, welches bei den bisher konstruirten Apparaten durch das Diaphragma des Polarisators aufgehalten wird.

Diese Beleuchtung wird dadurch ermöglicht, dass das zwischen den beiden Beleuchtungslinsen im Polarisator befindliche Diaphragma nicht senkrecht, sondern unter 45° gestellt, und dass die der Lichtquelle zugekehrte Seite desselben spiegelnd gemacht ist. Die in der Mitte desselben befindliche Oeffnung gestattet dem Licht den Eintritt in den Apparat. Alles andere Licht wird jedoch nach aufwärts reflektirt, fällt dort auf einen zweiten Spiegel, von welchem es parallel der ursprünglichen Richtung direkt in die Ableselupe geworfen wird.

Dieses Licht wird durch ein graues Glas gedämpft, wodurch es eine angenehme, dem Halbschatten ähnliche Helligkeit und Farbe erhält, welche das Auge nicht im Mindesten anstrengt.

Abgesehen von diesem Vortheil ist dadurch noch der weitere erreicht, dass man beim Gebrauch des Instrumentes im Dunkeln durch kein Nebenlicht gestört wird.

J. Mayrhofer.

A. Stift: Neuerungen an Polarisationsapparaten von der Firma Josef und Jan Frič in Prag. — Oesterr. ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, **28**, 148—151.

Verf. findet die an den Polarisationsapparaten der genannten Firma angebrachten Neuerungen (vergl. das vorstehende Referat) nach eingehender Prüfung des Apparates sehr praktisch und der Beachtung des Zuckerchemikers empfehlenswerth.

J. Mayrhofer.

A. Stift: Ueber Neuerungen an Polarimetern. — Vortrag gehalten in der Generalversammlung des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie in der Oestr.-Ungar. Monarchie, 18. Mai 1899 zu Bozen. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, **28**, 372—385.

Verf. bespricht zunächst die Untersuchungen von Herzfeld, Wiley und Wiechmann über den Einfluss der Temperatur und der Spannungserscheinungen im Quarz auf die Angaben der Saccharimeter. Bekanntlich hat Herzfeld gefunden, dass bei geprüften Halbschattenapparaten die Abweichungen der Polarisation bei wechselnden Temperaturen nicht zu fürchten sind, obgleich eine Aenderung der Drehung unter dem Einfluss des Druckes stattfindet. Wiley ist zu theilweise entgegengesetzten Resultaten gelangt, doch ist anzunehmen, dass er Apparate in den Händen hatte, deren Quarzkeile in Folge zu fester Einkittung bei steigender Temperatur Pressungen ausgesetzt waren.

Uebrigens können genaue Beobachtungen mit dem Polarimeter nur in einem Raum vorgenommen werden, dessen Temperatur mindestens 3 Stunden hindurch konstant geblieben ist. Für nöthig hält es Herzfeld auch, dass jedes Laboratorium eine gewisse Normaltemperatur einhält, für welche die Drehung der Quarzplatte zu ermitteln ist, indem das Normalgewicht Zucker bei der betreffenden Temperatur bereitet dessen Drehung und darnach der Werth der Quarzplatte berechnet wird. Werden auch die Analysen mit derselben Vorsicht ausgeführt, dann ist es möglich, mit Halb-

schattenapparaten selbst innerhalb weiter Temperaturintervalle richtige Resultate zu erhalten. Die Korrektur für jeden Grad der Abweichung vom Hundertpunkt und für jeden Grad der Temperaturabweichung beträgt 0,00036, ist also für kleine Abweichungen zu vernachlässigen. Im Besonderen werden die Apparate von Bruhns und der Firma Josef und Jan Frič in Prag besprochen, die schon oben Erwähnung gefunden haben. Bezüglich des letzteren Apparates hebt Verf. die akkurate und tadellose Ausführung der Glasskala hervor, welche ein sehr präcises Arbeiten gestattet, und die Belichtung durch künstliches und Tageslicht. Doch ist zu bemerken, dass die Justirung nicht so einfach ist als bei den von Reichert angefertigten Apparaten nach Bruhns, so dass diese Arbeit nur von solchen vorgenommen werden soll, die mit der Konstruktion des Apparates vertraut sind.

Weiter berichtet Verf. über Neuerungen, welche die Firma Schmidt & Haensch eingeführt hat, in einer wesentlichen Umgestaltung der Beleuchtung des Apparates bestehend. Bei den gebräuchlichen Apparaten ist die Beleuchtung zu wenig konstant, wodurch Differenzen veranlasst werden. Die Fehlerquelle soll durch das neue System für jede Art von Lichtquelle (Petroleum, Gas etc.) vollständig beseitigt werden, und kann dieses neue Beleuchtungssystem mit geringen Kosten an jeden Apparat angebracht werden. Es besteht darin, dass durch eine am Polarisator befindliche Beleuchtungslinse ein Bild der Lichtquelle in der Nähe des Analysatordiaphragmas entworfen wird, wobei die Entfernung der Lichtquelle von der Linse bei allen Apparaten der Firma Schmidt & Haensch 14 cm beträgt. Für ausgedehnte Lichtquellen, z. B. Auerbrenner mit mattem Cylinder, wird statt des Blendrings ein Blendrohr auf den die Linse umgebenden Ring geschraubt; die Linse entwirft von der Oeffnung ein Bild, welches mit dem Diaphragma des Analysators gleiche Lage und Grösse hat. Auch für die Benutzung einer Glühlampe ist die ganze Vorrichtung zweckmässig eingerichtet. Die Glühlampe braucht nur 0,5 A. und brennt bei 6 V.

Weiter berichtet Verf. über die von derselben Firma verfertigten Beobachtungsröhren mit Erweiterungen zur Aufnahme von Luftblasen.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Firma J. Peters in Berlin durch die „Druckfreie Lagerung der Quarzkeile“ bei den Polarisationsapparaten erreicht. An Stelle der harten Kittmasse, welche die Quarzkeile an den Schieber festzuhalten hat, sind Plättchen angebracht, welche mittelst Federn oder in anderer geeigneter Weise an dem Schieber festgemacht sind und das Herausfallen der Quarzkeile verhindern. Da nur ein sehr geringer Federndruck nothwendig ist, um den Keil festzuhalten, so ist, selbst Temperaturveränderungen berücksichtigt, ein merkbarer Einfluss, bezw. eine Pressung vollständig ausgeschlossen.

Verf. erwähnt schliesslich noch die Beobachtungsröhren von J. Peters, welche durch einen in der Mitte des Rohres angebrachten Eingussstutzen gefüllt und entleert werden können, ohne dass die Verschlusskapseln gelöst zu werden brauchen. Weitere Mittheilungen über die Durchflussbeobachtungsröhre u. s. w. haben speciell für Zuckerchemiker Interesse. *J. Mayrhofer.*

G. Bruhns: Ein aichungsfähiger Polarisationsapparat. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 208—211.

Das charakteristische Merkmal des neuen Apparates besteht darin, dass die Skala auf dem Quarzkeil, der Nonius auf dem kurzen Gegenkeil eingeätzt oder eingeritzt ist. Eine Verschiebung der Skala gegen den Keil ist dadurch ausgeschlossen und

ebenso Veränderungen, welche durch ungleiche Ausdehnungen des Keiles und der Skala durch die Wärme veranlasst werden können u. s. w. Ein weiterer wesentlicher Vortheil liegt aber darin, dass die Skala aichungsfähig ist. Da von der Dicke des Keiles und des Gegenkeiles, welcher den Nonius trägt, der Werth der Skala abhängt, so braucht man nur bei leerem Apparat mit dem sogenannten Noniusschlüssel den Gegenkeil so einzustellen, dass bei gleicher Beschattung (bezw. Färbung) des Gesichtsfeldes der Nullpunkt beider Theilungen zusammenfällt; aus einer dem Apparate beigegebenen Fehlertabelle kann jeder Zeit der wahre Werth jedes anderen Skalentheils entnommen werden.

Ein weiterer Vorzug besteht darin, dass Skala und Nonius durchsichtig sind, eine besondere Skalenbeleuchtungsvorrichtung daher wegfällt und dass der Apparat lichtstärker ist als die Apparate mit Doppelkompensation. Die Konstruktion des Apparates vermeidet auch alle jene Fehler, die durch Spannungen oder Pressungen, welche das Einbettungsmaterial auf den Keil ausübt, veranlasst werden, ebenso ist durch eine Temperaturschutzvorrichtung dafür gesorgt, dass ein rascher Temperaturwechsel das Drehungsvermögen des Keiles nicht wesentlich beeinflusst. Zur Ablesung der jeweilig herrschenden Temperatur des Keils ist das Thermometer möglichst nahe bei demselben angebracht. Um endlich auch Polarisationsfehler durch falsche oder veränderliche Aufstellung der Lampe möglichst zu verhindern, ist die Lampe auf einer Dreieckschiene verschiebbar und feststellbar angeordnet, so dass sie nur in der optischen Achse des Instruments bewegt und die richtige Stellung leicht durch eine Marke festgelegt werden kann. Zwischen Lampe und Apparat kann man noch ein Glasgefäss mit Kaliumbichromatlösung als Strahlenfilter bei hochpolarisirenden Lösungen einschieben, welche Anordnung der Bichromatplatte vorzuziehen ist, gleichzeitig aber auch gegen Erwärmung schützt. *J. Mayrhofer.*

B. Weinstein: Ueber die geaichten Saccharimeter. — Zeitschrift angew. Chem. 1899, 369.

Erwiderung auf die Kritik von H. Göckel (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 365) und von Bruhns. *J. Mayrhofer.*

Heinrich Göckel: Ueber die geaichten Aräometer. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 712—715.

Erwiderung auf die Ausführungen Weinstein's. Verf. hält seine früher ausgesprochene Kritik aufrecht. (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 365.) *J. Mayrhofer.*

J. Gadamer: Ein neuer Universalperforator. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 68—70.

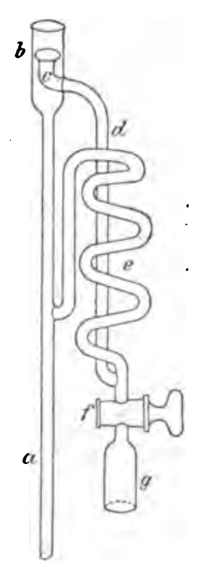


Fig. 7.

Verf. modificirt den von Ledden-Hulsebosch angegebenen Extraktionsapparat insofern, als er das cylindrische Gefäss dieses Apparates, welches zur Aufnahme der zu extrahirenden Flüssigkeit dient, durch ein Schlangenrohr ersetzt und dadurch eine weit innigere Berührung zwischen Extraktionsmittel und Extraktionsgut erzielt. In gezeichneter Stellung (Fig. 7) kann der Apparat für Extraktionsmittel, die leichter als Wasser sind, benutzt werden. Durch den Trichter c wird die zu extrahirende Flüssigkeit (30—40 ccm) in das System d und e hineingefüllt. Das erweiterte Rohr b wird mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler ver-

bunden. Den todten Raum oberhalb des Hahnes f füllt man mit reinem Quecksilber. Für Extraktionsmittel, die schwerer als Wasser sind, wird der Apparat einfach umgekehrt, der Hahn f geöffnet und das Ende des Rohres a verschlossen. Das erweiterte Rohr b wird mit dem Siedekolben und das Rohr g mit dem Kühler verbunden. Die Leistungsfähigkeit des Apparates ist nach mitgetheilten Zahlen eine vorzügliche. *J. Mayrhofer.*

Fr. Baum: Aetherextraktionsapparat für Flüssigkeiten zu quantitativen Bestimmungen. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 249.

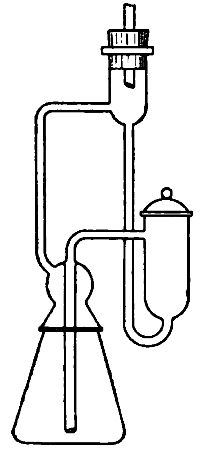


Fig. 8.

Der Apparat ist nach der Zeichnung (Fig. 8) ohne Weiteres verständlich. Als Vorzüge rühmt Verf., dass die beiden Theile desselben durch den Glaskappenschliff nur an einer Stelle aneinanderzufügen sind, ferner Korkverbindungen etc. vermieden werden, und dass endlich nicht nur Flüssigkeiten, sondern auch feste Substanzen, falls diese in Extraktionshülsen untergebracht sind, extrahirt werden können. *J. Mayrhofer.*

E. Saville Peck: Eine Gewichtsbürette. — Pharm. Journ. 1899, [4] **9**, 111.

Das Instrument unterscheidet sich kaum von der Wägebürette, die Ripper (Chem.-Ztg. 1892, **16**, 792) angegeben hat, nur fehlt die Glaskappe, welche Ripper über das Ende der Bürettenspitze schiebt, um das Verdunsten etwa hängengebliebener Tropfen während des Wägens zu vermeiden.

Auch bezüglich der Auseinandersetzung über die Vorzüge solcher Wägebüretten kann auf die obengenannte Arbeit Ripper's verwiesen werden. *J. Mayrhofer.*

Wilhelm Steinfels: Schutz der Absorptionsmassen bei Titrirapparaten. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 154—165.

Die Absorptionsmassen, welche die verschiedenartigen Titrirflüssigkeiten vor dem Einfluss der Luft schützen sollen, werden rasch unbrauchbar, weil dieselben bei der jetzt allgemein gebräuchlichen Anordnung fortwährend sowohl mit der äusseren Luft, als der Luft der Standflaschen in Berührung stehen. Diesem Uebelstand begegnet Verf. durch eine Vorrichtung, welche es gestattet die Absorptionsgefässe sowohl nach aussen als nach der Standflasche zu abzuschliessen und erst dann, wenn Luft in die Reserveflasche eintreten muss, die Verbindung herzustellen, und zwar wird dieses Aus- und Einschalten gleichzeitig mit dem Oeffnen und Schliessen des Ausflusshahnes der Reserveflasche bewerkstelligt. Verf. erreicht dies durch Anwendung eines sinnreich konstruirten Glashahnes (Fig. 9) mit drei Bohrungen und den entsprechenden 3 Röhrenfortsätzen auf jeder Seite des Hahnes. In der gezeichneten Stellung ist der Hahn geöffnet. Die Fortsetzung des Röhrchens a führt durch den Fusstubus der Standflasche und lässt die Lösung durch b nach der Bürette gelangen.

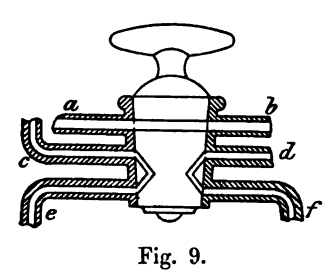


Fig. 9.

Die untersten Röhrchen e und f stehen mit den beiden Schenkeln der U-Röhre, welche das Absorptionsmittel enthält, in Verbindung. Röhrchen c ist durch einen Schlauch mit dem luftdicht in den Flaschenhals der Standflasche eingeführten Glas-

rohr verbunden. Das Spiel des Apparates in gezeichneter Stellung ist folgendes. In der Richtung a—b fliesst die Titrirflüssigkeit nach der Bürette aus der Standflasche. Die hierzu nöthige Luft, welche in die Flasche eintreten muss, gelangt durch den offenen Luftweg d—f—Absorptionsgefäss, e—c in dieselbe. Durch Drehung des Hahns um 90° werden sämmtliche Verbindungen unterbrochen. An Stelle dieses Glashahns verwendet Verf. für Kautschukröhren einen Quetschhahn, dessen wesentlichster Theil aus einer excentrisch befestigten Walze mit Hebelgriff besteht (ähnlich wie bei kleinen Kopir- und Pflanzenpressen), durch deren Drehung die 3 Schläuche gleichzeitig auf eine Unterlage angepresst, d. h. zusammengedrückt werden, während durch die Bewegung des Hebels im entgegengesetzten Sinne die Verbindungswege gleichzeitig geöffnet werden.

Bezüglich der Einzelnheiten des ganzen Apparates müssen wir auf die Originalmittheilung verweisen. Bemerkt sei noch, dass sich die Lösungen mit Hülfe dieser Schutzvorrichtung wochenlang unverändert erhalten, und zwar nicht nur Natronlaugen mit Natronkalk als Absorptionsmittel, sondern auch Zinnchlorürlösungen, bei welchen als Schutzmittel Chromchlorür angewendet worden war. *J. Mayrhofer.*

E. W. Lucas: Ein neuer Kühler. — Pharm. Journ. 1899, [4] **9**, 102.

Der Dampf strömt in den ringförmigen Hohlraum des doppeltwandigen Kühlcylinders, das Kühlwasser tritt in den weiten cylindrischen Innenraum des Kühlcylinders, der oben durch eine konkave Kappe abgeschlossen ist, durch ein verhältnissmässig enges, bis an die Kappe reichendes Rohr ein und fliesst von da nach abwärts, den inneren Mantel des Dampfraumes abkühlend, gelangt durch eine nahe dem Boden durch den Dampfraum hindurchgehende Oeffnung in ein äusseres, weites, den Dampfcylinder umgebendes Kühlgefäss, steigt daselbst auf, kühlt hierbei den äusseren Mantel des Dampfraumes, um endlich oben durch ein seitliches Rohr abzufliessen. Die kondensirten Dämpfe werden durch ein am Boden des Dampfraumes angebrachtes Rohr zweckentsprechend abgeleitet. *J. Mayrhofer.*

A. Gawalowski: Mantelkühler für Destillirapparate. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 288—289.

Im Anschluss an den Apparat zum Abdampfen im Vakuum (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 816) hat Verf. einen Kühler konstruirt, welcher Kondensationen unter Druck oder bei Luftverdünnung gestattet und ausserdem empfindliche Destillate gegen Berührung mit Dichtungsmitteln schützt. *J. Mayrhofer.*

Alfred Wogrinz: Eine modificirte Kolbenform für die Vakuumdestillation. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 336.

An den Hals des Destillationskolbens ist seitlich ein vertikal nach aufwärts gerichtetes Kugelrohr, von der Form der gewöhnlichen zu Chlorcalciumröhren benutzten Kugelrohre angeblasen. Das Abzugsrohr für den Dampf ist in den oberen Theil dieses entweder mit Glasperlen oder Platindrahtnetz gefüllten Rohres eingeschmolzen, seine innere Oeffnung ist nach oben gerichtet. Das Thermometer befindet sich direkt neben derselben. *J. Mayrhofer.*

Otto Foerster: Waschapparat für die Salpeter-Stickstoffbestimmung nach G. Kühn. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 196.

Der von Hopkins angegebene Destillationsaufsatz (Vierteljahresschrift 1896, **11**, 288) genügt vollkommen, wie auch die meisten anderen noch einfacheren Apparate

bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, er versagt aber, wie auch die anderen bei der Stickstoffbestimmung in Chilisalpeter nach G. Kühn, da er die vom Wasserstoff getragenen Laugenbläschen nicht zurückzuhalten vermag. Dieses wird nur dadurch erreicht, wenn die Dämpfe in Wasser gewaschen werden, wie dies bei dem alten Apparat von Kjeldahl der Fall ist (Vierteljahresschrift 1888, **3**, 315), welcher aber den Uebelstand besitzt, dass der Ueberschuss des Kondenswassers zeitweilig entfernt werden muss, wodurch eine Unterbrechung der Destillation veranlasst wird. Um dieses zu vermeiden, hat Verf. früher bereits (Chem.-Ztg. 1896, **20**, 383) vorgeschlagen, den Apparat so abzuändern, dass das Kondenswasser stetig zurückfliessen kann. Die neue Form desselben (Fig. 10) soll noch die unbequeme Länge des älteren Apparates verringern. Der mit den Laugebläschen geschwängerte Wasserdampf gelangt durch ein beiderseits offenes, in den Cylinder c eingeschmolzenes Rohr a in die mit ihrem unteren Ende diesem angeschmolzene Kugel b, welche unten mit einigen Oeffnungen versehen ist, durch welche der Dampf in den cylindrischen Theil c tritt und sich hier theilweise verdichtet.

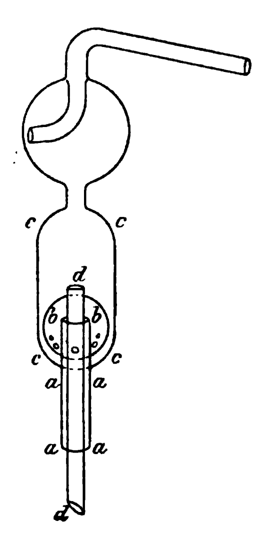


Fig. 10.

Das Kondenswasser kann die Höhe der oberen Oeffnung des in den oberen Theil der Kugel b eingeschmolzenen und bis gegen den Boden des Kolbens hinabreichenden Rohres d nicht übersteigen, da das sich ansammelnde Wasser durch dieses zurückfliesst.

Während gewöhnlich dieser Aufsatz und das mit Glashahn versehene Einfüllrohr mittelst Kautschukstopfen in den Destillationskolben eingesetzt werden, giebt Verf. noch eine Anordnung, in welcher beide in eine in den Kolben eingeschliffene Glaskappe eingeschmolzen sind. Zum Einfetten eingeschliffener Glasstopfen empfiehlt Verf. eine Mischung aus gleichen Theilen Ceresin und Vaselin. *J. Mayrhofer.*

R. Schaller: Ueber Gaswaschapparate und eine schnelle und genaue Methode der Kohlensäurebestimmung. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 878—880.

Verf. verwendet ein U-Rohr (17 cm lang), von dem der eine Schenkel nur zur Zuleitung des Gases dient und deshalb aus einer engen Glasröhre besteht, während der zweite weite Schenkel vollständig mit Glasperlen oder anderem passenden gekörnten Material gefüllt und bis $^1/_4$—$^1/_3$ seiner Höhe mit der Absorptionsflüssigkeit beschickt ist. Zweckmässig werden oberhalb der Flüssigkeit statt Glasperlen poröse Körper, etwa Thon etc. angebracht. Um ein solches Rohr (Fig. 11, V) zu einem wirksamen Kaliapparat zu gestalten, setzt Verf. noch eine kleine, mit konc. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche ein, um das Wasser festzuhalten. Mit diesem Apparate lassen sich Kohlensäurebestimmungen mit grosser Genauigkeit und in sehr kurzer Zeit ausführen. Die zu vielen Bestimmungen benutzte Zusammenstellung ist folgende:

Das Zersetzungsgefäss (III), ein kurzes, weites Reagirglas, wird mit der zu untersuchenden Substanz und einigen Kubikcentimetern Wasser beschickt; es ist mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Trichterrohr bis fast auf den Boden reicht, während durch die zweite Bohrung das entwickelte Gas zu den Absorptions- bezw. Trockenröhrchen führt. Das Gas tritt zuerst in ein

oben beschriebenes mit Schwefelsäure beschicktes (IV), und von diesem in ein mit Kalilauge etc. gefülltes, mit Schwefelsäurewaschflasche versehenes Absorptionsröhrchen (V) ein, in welchem die Kohlensäure quantitativ festgehalten wird. Um nach Beendigung die durch den ganzen Apparat zu saugende Luft kohlensäurefrei zu machen, werden 1 oder 2 mit Kalilauge versehene Röhrchen (I und II) vorgelegt und mittelst Kautschukschlauch und einem zur Spitze ausgezogenen, in den Trichterhals passenden Glasröhrchens mit dem Entwicklungsgefäss verbunden. Um beim Durchsaugen der Luft das stossweise Eintreten der Luft durch die Flüssigkeit zu vermeiden, schaltet man ein zu einer sehr feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr ein und erreicht dadurch ein langsames Durchstreichen der Luftblasen. Zersetzung der Substanz, Austreibung der Kohlensäure. Erhitzen und Durchsaugen ist wie gewöhnlich. Die mitgetheilten Resultate sind sehr genau. Die Glasarbeiten wurden von der Firma C. Gerhardt, Bonn a/Rh. ausgeführt. *J. Mayrhofer.*

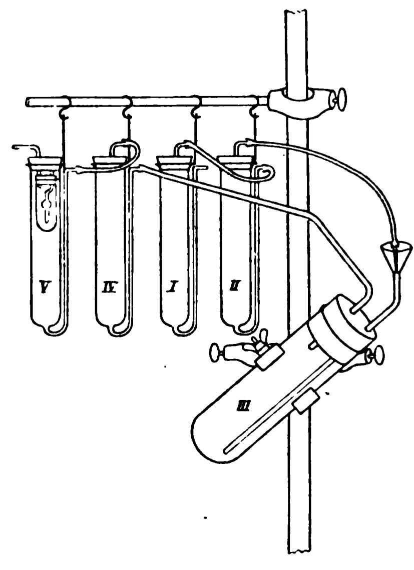


Fig. 11.

Arthur Rosenheim: Ein neuer Aspirator. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 1831—1833.

Die vielfach üblichen zur Erzeugung eines konstanten Luftstromes angewendeten Doppelaspiratoren, bestehend aus 2 verschieden hoch stehenden Flaschen, deren Tubus durch eine genügend lange Schlauchleitung verbunden sind, bei welchen durch das aus der oberen (gefüllten) Flasche (Saugflasche) in die leere untere fliessende Wasser, aus dieser die Luft ausgetrieben wird (Druckflasche), haben unter anderem auch den Nachtheil, dass beim Wechsel der Flaschen die Schlauchverbindungen mit den Wasch- und Absorptionsgefässen etc. umgeschaltet werden müssen, weil bei diesen sowohl- als den umkippbaren Blechtrommeln durch die Umstellung der Gefässe der Luftstrom seine Richtung ändert. Durch Benutzung eines Vierweghahns wird diese Unbequemlichkeit nicht behoben, wohl aber durch das von A. Sacks konstruirte Glasventil (Fig. 12). Wird dieses Ventil luftdicht in den Hahn der Flaschen eingesetzt, so ist ersichtlich, dass sich Ventil a der oberen Flasche öffnen, b schliessen muss, sobald Wasser aus derselben nach der unteren Flasche strömt, während umgekehrt durch den in der unteren Flasche erzeugten Druck Ventil a geschlossen, b aber geöffnet wird, so dass die Luft durch b entweichen und nach den Apparaten geleitet werden kann, Ist die obere Flasche leer gelaufen, so werden die Flaschen einfach gewechselt; die Luft entweicht nunmehr wieder aus dem Ventil b der tiefer stehenden Flasche, denn der Luftstrom hat seine Richtung beibehalten; bringt man an dem Apparat, in welchen der Luftstrom zunächst eintreten soll, ein T-Stück an und verbindet die beiden Enden desselben durch genügend lange Schläuche mit den Rohrenden der Ventile b, so bedarf

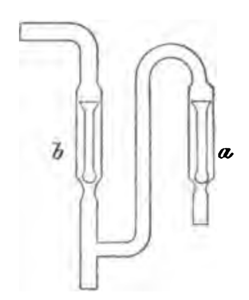


Fig. 12.

es beim Wechsel der Flaschen keinerlei Umschaltungen der Schlauchverbindungen. Für das Saugventil a gilt selbstversändlich dasselbe. *J. Mayrhofer.*

Heinr. Göckel: Aufsatz mit Heberverschluss für Reduktionskölbchen. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 620—621.

Verf. giebt dem von Contat (Diese Zeitschr. 1898, 1, 775) angegebenen Heberverschluss eine einfachere, leichter herstellbare Form (Fig. 13), deren Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Bei Ausführung einer Reduktion verfährt man in folgender Weise: Nachdem der Aufsatz auf das Kölbchen aufgesetzt worden ist, wird in denselben nur so viel Wasser oder Sodalösung eingefüllt, dass der längere Schenkel des Heberröhrchens eben in die Flüssigkeit eintaucht; man kann dann selbst lebhaft kochen, ohne dass Flüssigkeit aus der Kugel herausgeschleudert wird. Wird das Kochen eingestellt, so füllt man die Kugel bis zur Hälfte mit kalt gesättigter Sodalösung, welche bei entstehender Druckverminderung im Reduktionskölbchen in dasselbe eingesaugt wird, bis die freiwerdende Kohlensäure dem äusseren Druck das Gleichgewicht hält u. s. w. Der im Aufsatz zurückbleibende Rest der Sodalösung schliesst den Inhalt des Reduktionskölbchen von der äusseren Luft ab. *J. Mayrhofer.*

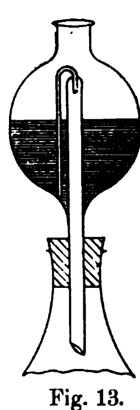


Fig. 13.

A. Gawalowski: Neuerungen an Laboratoriumsgeräthschaften. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 237—242.

1. Bürettenablauf. An dem bekannten Leybold'schen Bürettenverschluss mit Ausflussröhrchen (Zeitschr. anal. Chem. 1874, **13**, 308), welches eine Modifikation des Glasstäbchenverschlusses ist, bringt Verf. die Neuerung an, dass das Glasröhrchen gegenüber der seitlichen Oeffnung mit einem Höcker versehen wird, um jeder Zeit sofort die richtige Quetschstelle zu treffen.

Auch als Sperrventil für Gasleitungen empfiehlt Verf. diesen Verschluss.

2. Bürettenschwimmer. In den Erdmann'schen Schwimmer schliesst Verf. ein Aluminiumröllchen ein, welches entweder 3 Horizontalschlitze oder eine durchlocht punktirte Linie besitzt. (Siehe Benedikt, Chem.-Ztg. 1892, **16**, 217.)

3. Ein Bürettenhalter. Weiter beschreibt Verf. einen Bürettenhalter und eine Quetschhahnklemme. Um letztere jeder Zeit, ohne die Leitung auseinandernehmen zu müssen, abnehmen oder anbringen zu können, ist der Theil, welcher den Schlauch umfasst, zangenförmig (offen), eine Neuerung, die bei den Schraubenquetschhähnen schon lange Anwendung gefunden hat.

4. Endlich theilt Verf. auch noch die Konstruktion eines Apparates zur Erzeugung von sterilisirtem, destillirtem Wasser mit. Der Wasserdampf wird zunächst in ein in die Destillirblase eingesetztes syphonartiges Rohr und dann in ein nach aufwärts gerichtetes Schlangenrohr geleitet, das durch die abziehenden Feuergase überhitzt wird (bei Gasfeuerung wird dieses Schlangenrohr durch eine Gasflamme erhitzt), und gelangt erst nach dieser zweimaligen Sterilisirung in die Kühlvorrichtung. Verf. beschreibt zwei solcher Apparate, einen für Massenbedarf (Kohlenfeuerung) und einen kleinen Glasapparat mit Gasheizung. *J. Mayrhofer.*

A. Gawalowski: Neue Apparate. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 412—413.

1. Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Um die lästige Nachentwicklung des Schwefelwasserstoffs bei Tauchapparaten unschädlich zu machen,

bringt Verf. an dem Gasableitungsrohr ein Zweigrohr an, welches mit einem Absorptionsgefäss für Schwefelwasserstoff in Verbindung steht und durch ein leicht bewegliches Glaskugelventil, das sich nach aussen öffnet, von der Hauptleitung abgeschlossen ist. Wird die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet, so kann durch ein an einem verschiebbaren Glasstab angeschmolzenes Kegelventil die Hauptleitung nach diesem abgeschlossen werden; der im Innern des Apparates noch vorhandene Druck hebt das Kegelventil der Zweigleitung und das austretende Gas wird im Absorptionsgefäss unschädlich gemacht.

2. Exsikkator nach Gawalowski. Die Dichtung bei dem Dosenexsikkator wird nicht durch Glasschliff, sondern durch einen Kautschukring bewerkstelligt.

J. Mayrhofer.

Heinrich Göckel: Bericht über neue Apparate der Firma Alt, Eberhard und Jäger in Ilmenau. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 494—495.

1. Rückflusskühler für Bechergläser. Der Kühler wird in zwei Formen, denen das Walter'sche Princip (Dingler, polytechn. Journ. 1884, **251**, 367) zu Grunde liegt, angefertigt. Bei Konstruktion I ist das Glasgefäss, welches vom kalten Wasser durchströmt in das Becherglas eingehängt wird, cylindrisch geformt, so dass dasselbe nur für Bechergläser bestimmter Grösse benutzt werden kann. Eine über den oberen Theil des Kühlers gestülpte, nach unten offene Glasglocke dient dazu, die Vorrichtung auf den Rand des Becherglases aufzusetzen. Für Bechergläser ohne Ausguss ist die Glocke mit mehreren Einkerbungen versehen, um die Verbindung des Inneren des Becherglases mit der äusseren Luft herzustellen.

Bei Konstruktion II ist der Kühler konisch geformt, er kann demzufolge ohne Glasglocke für Bechergläser verschiedener Grösse benutzt werden. Die nöthige Verbindung mit der äusseren Luft wird durch in den Konus eingedrückte Rillen hergestellt.

2. Trichter zur sicheren Festlegung von Filterplatten bei der Filtration unter vermindertem Druck (D.R.G.M. 112560) nach F. Jäger. Um das Verschieben der Filterplatten, welches auch nicht durch den abgeschrägten Rand, der an die Trichterwand anpassen soll, vermindert werden kann, zu vermeiden, bringt Verf. an den Trichtern Nuten an, in welche die Filterplatten von entsprechender Grösse sicher und unverrückbar eingelegt werden können. Gleichzeitig ermöglicht diese Anordnung die Anwendung verschiedener Filter (Sand, Asbest, Glaswolle etc.) zwischen den einzelnen Filterplatten innerhalb eines Trichters.

3. Pyknometer mit eingedrückten Wandungen zur möglichst schnellen Temperirung eingefüllter Flüssigkeiten (D.R.M.G. 112562) nach Glatzel. Die zur Zeit zumeist angewendeten Pyknometer besitzen zufolge der Kugel- oder Cylinderform eine geringe Oberfläche, der entsprechend die in dieselben eingefüllten Flüssigkeiten verhältnissmässig langsam auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden können. Dadurch, dass Verf. dem Pyknometer statt des kreisförmigen einen sternförmigen (kleeblattförmigen) Querschnitt giebt, kann die Einstellung auf bestimmte Temperatur in dem dritten Theil der Zeit erreicht werden.

J. Mayrhofer.

Max Kaehler und **Martini:** Ueber einige neue Laboratoriumsapparate. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 710—712.

1. Trockenkasten für konstante Temperaturen von 100—105°. Seitenwände, Decke und Boden sind doppelwandig und kommuniciren mit einander. Der Boden ist mit einem System senkrecht stehender Röhren versehen, welche etwa 4 cm

unten hervorragen und durch die Heizflamme zunächst erhitzt werden. Hierdurch ist beständige Luftcirkulation im Innern des Kastens bedingt, der Trockenprocess geht schnell und sicher vor sich.

2. Rührelektrode nach R. Perlin.

3. Wägegläschen nach Holde zur Entnahme von an der Luft veränderlichen oder verdunstenden Flüssigkeiten. In den Hals des Wägegläschens von gewöhnlicher Form ist ein nach unten sich verengender, pipettenartiger Glasstöpsel eingeschliffen, an welchem oben ein Gummiball zum Ansaugen angebracht ist. Der Luftaustritt beim Zusammendrücken des Gummiballs findet durch 2 sich gegenüberstehende Löcher im Pipettenhals und Hals des Wägegläschen statt. Durch Drehung des Stopfens im Halse des Gläschens werden diese Oeffnungen, wie bei den bekannten Tropfgläschen, verschlossen.

4. Apparat zum Reinigen des Quecksilbers nach Dr. Palmaer. Um das Quecksilber in möglichst feiner Vertheilung durch die Säure fallen lassen zu können, dabei aber die sich leicht verstopfenden Leder- oder Bambusfilter zu vermeiden, wird das Quecksilber in ein cylindrisches Gefäss gebracht, an welches ein engeres Rohr nach unten angeschmolzen ist, dessen Ende sich konisch verjüngt. In diesen Konus ist ein Glasstab eingeschliffen, der etwa 40 sehr feine Rinnen besitzt. Beim Gebrauch taucht man den Apparat bis über den Konus in die Säure und giesst dann das Quecksilber ein, welches bei einem Druck von etwa 7 cm anfängt in kleinen Tropfen auszufliessen.

5. Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen nach Dr. Bölsing. Der Apparat besteht aus einem 4—5 cm langen, etwa 18 mm weiten Cylinder, der in seinem unteren Theil entweder eingeschnürt, oder mit 3 nach innen einspringenden Zacken versehen ist, auf welchen eine fein geschliffene Metall- oder Glasplatte leicht beweglich und lose aufliegt. Der Cylinder setzt sich nach unten in ein engeres, mit einem Wulst versehenes Rohr fort, welches durch Kautschukschlauch mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt wird. In die obere Oeffnung des kleinen Cylinders wird mit Stopfen ein etwa 12 cm langes Rohr eingeführt, dessen äusseres Ende mit dem Recipienten zu verbinden ist und welches ausserhalb des Cylinders, etwa in der Mitte, eine kleine ausgeblasene Oeffnung besitzt, die durch ein darüber gestülptes kurzes Stück Kautschukschlauch luftdicht verschlossen wird. Das untere Ende dieses Rohres ragt etwa $2^1/_2$ cm über den Kork heraus, über dasselbe wird entweder ein Gummipfropf oder ein dickwandiger Gummischlauch gezogen, dessen Ende umgeschlagen ist, so dass die Oeffnung der Glasröhre nur wenig überragt wird. Die Länge des Rohres ist so zu wählen, dass die Oeffnung des Gummicylinders oder Stopfens nicht mehr als 2 mm von dem beweglichen Plättchen entfernt ist. Wird die Pumpe ausser Thätigkeit gesetzt, so wird das Plättchen, welches auf einer Einschnürung liegt, sofort an den Kautschukring luftdicht angepresst; soll das Vakuum aufgehoben werden, so verschiebe man den die Oeffnung deckenden Kautschukschlauch. *J. Mayrhofer.*

Max Kaehler und **Martini:** Ueber einige neue Laboratoriumsapparate. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 801.

1. Exsikkator nach Sebelien für Allihn'sche Zuckerbestimmungsröhren. Ein etwa 24 cm hoher Glascylinder enthält in halber Höhe eine durchlochte Platte angebracht, welche zur Aufnahme der Zuckerröhrchen dient. Den Deckel des Cylinders bildet ein Hempel'scher Exsikkatoraufsatz.

2. Destillationsvorlagen nach Raabe. Diese für die Destillation leicht flüchtiger Stoffe bestimmten Vorlagen sind aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 14) leicht verständlich. (Siehe auch Zeitschr. angew. Chem. 1899, 372.)

3. Rührer nach Priesemuth. An dem Ende eines Metall- oder Glasstabes sind 5—6 Flügel mit windschiefen Flächen radial angebracht, desgleichen in Abständen von 5—6 cm davon noch je 2 Flügelpaare, deren schiefe Flächen jedoch in entgegengesetzter Richtung zu den unteren Flügeln stehen, wodurch bei Drehung des Stabes e centrifugale Bewegung der Flüssigkeit verhindert werden soll. *J. Mayrhofer.*

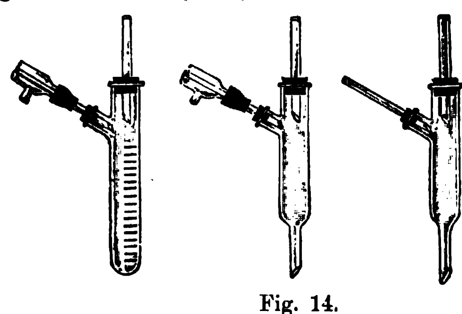


Fig. 14.

Wein.

L. Sostegni: Ueber ein aus Traubenkernen gewonnenes Phlobaphen. — Gazz. chim. Ital. 1899, **29**, I, 143—149.

Die Traubenkerne wurden dem Moste vor der Gährung entnommen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und dann drei Tage lang mit Wasser von 50—60° digerirt. Die so gewonnene wässerige Flüssigkeit wurde filtrirt, eingedunstet und mit konc. Salzsäure versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt. Der erhaltene gelbliche Körper nimmt an der Luft eine rothbraune Farbe an und wird unlöslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln. Verf. bestimmte die chemische Zusammensetzung des Niederschlages und fand, dass sie fast genau der des von Gautier aufgefundenen (Compt. rend. 1892, **114**, 623) Weinfarbstoffes (Oenocyanin) ($C_{21}H_{20}O_{10}$) entspricht. Die Substanz ist löslich im Wasser (leichter beim Erwärmen), in Alkohol und ein wenig auch in wässerigem Aether. An der Luft nimmt der Körper den Charakter des Phlobaphens an. Das trockene Produkt löst sich in heissem Glycerin und kann aus der Lösung durch Wasser und Salzsäure in einer in Alkohol löslichen Form niedergeschlagen werden. *G. Paris.*

Léo Vignon und **J. Perraud:** Nachweis des Quecksilbers in den mit Quecksilberlösungen behandelten Produkten der Weinrebe. — Compt. rend. 1899, **128**, 830—833.

Zur Bekämpfung von Rebenkrankheiten, insbesondere von Blackrot, ist die Behandlung der Reben mit Quecksilber- (Sublimat-) Lösungen empfohlen worden. Die Verfasser stellten Versuche mit folgenden Mischungen an: I. 2 kg Kupfersulfat, 2 kg Kalk, 100 g Sublimat und 100 Liter Wasser; II. wie Mischung I, doch nur 50 g Sublimat; III. 50 g Sublimat, 500 g Stärke und 100 Liter Wasser. Sie fanden nach der Behandlung der Reben mit der Mischung I in 1 Liter Wein 0—0,3 mg metallisches Quecksilber, im Geläger aus 1 Liter Wein 0,6 mg Quecksilber und im Kilogramm Trester 2,06 mg Quecksilber in unlöslicher und nur Spuren in löslicher Form. Nach der Behandlung der Reben mit der Mischung II enthielt der Wein und das Geläger 0 bis Spuren (weniger als 0,3 mg) Quecksilber im Liter und die Trester 1,3 mg Quecksilber in unlöslicher und nur Spuren in löslicher Form. Bei Anwendung der Mischung III fanden sie im Liter Wein Spuren, im Geläger aus 1 Liter Wein 1,53 mg Quecksilber

und im Kilogramm Trester 2,62 mg Quecksilber in unlöslicher und nur Spuren in löslicher Form. Diese kleinen Mengen Quecksilber halten sie gesundheitlich für unbedenklich. Die Verwendung von Quecksilberlösungen bei der Bekämpfung von Rebenkrankheiten verbietet sich indessen von selbst, da die Reben dadurch zerstört werden. — Im Anschluss an die vorstehenden Darlegungen äusserte Berthelot schwere Bedenken gegen die Zulassung derartiger Trauben und Weine; auch die kleinste Menge von Quecksilber in Nahrungs- und Genussmitteln, zumal solchen, die unter Umständen täglich genossen werden, sei gesundheitlich verdächtig und zu verwerfen. *K. Windisch.*

A. Rosenstiehl: Ueber die Weine, welche aus den nach dem Zerquetschen erhitzten Weintrauben erhalten werden. — Compt. rend. 1899, **128**, 1050 bis 1052.

In Wiederholung früherer, in kleinerem Maassstabe ausgeführter Versuche wurden in den Jahren 1897 und 1898 in Tunis und Frankreich mehr als 100 000 kg Trauben nach dem Zerquetschen erhitzt. Der Vergleich dieser mit der gebräuchlichen Arbeitsweise bei der Weinbereitung ergab Folgendes: Der Farbstoff der blauen Trauben löst sich beim Erhitzen in dem Traubensafte, ohne dass vorher Gährung eingetreten ist. Die erhitzte Traubenmaische liefert beim Pressen viel mehr Most als ohne vorheriges Erhitzen. Aus 1000 kg Trauben wurden bei der gewöhnlichen Arbeitsweise 700 Liter Rothwein, nach dem Erhitzen der Maische dagegen 810 Liter Most erhalten. Der aus erhitzter Maische gewonnene Rothwein ist stärker gefärbt und besitzt mehr Körper; er wurde bei der Geschmacksprobe in allen Fällen besser befunden, als der auf die übliche Weise hergestellte Rothwein. Der aus dem ausgepressten Moste bereitete Wein war besser als der aus dem freiwillig abgeflossenen Moste hergestellte (sonst ist das Gegentheil der Fall). Der aus der erhitzten Maische gewonnene Rothweinmost ist steril. Er wurde theils mit Reinhefe (aus einer Zelle gezüchtet), theils mit reiner Mischhefe (Mischung mehrerer reingezüchteter Hefen), theils mit Betriebshefen aus angesehenen Kellereien vergohren. Die hierbei gewonnenen Weine zeigten bei der Geschmacksprobe keine grundsätzliche Verschiedenheit; in allen drei Kategorien von Weinen fanden sich ausgezeichnete Produkte. Sie enthielten sämmtlich mehr Alkohol als die aus denselben Trauben nach dem gewöhnlichen Verfahren bereiteten Rothweine; die mit Reinhefen vergohrenen Weine waren am alkoholreichsten. In einem Raume, in dem die gewöhnlichen Weine von der Krankheit des Umschlagens (tourne) befallen wurden, blieben die aus erhitzter Maische bereiteten Weine frei von den Keimen dieser Weinkrankheit. *K. Windisch.*

W. Seifert: Ueber die Mannitgährung im Wein. — Allgem. Wein-Ztg. 1899, **16**, 153—155.

Im Jahre 1891 theilte P. Carles mit, dass Weine aus Algier häufig mit Feigenweinen verschnitten würden; sie seien an einem Mannitgehalte kenntlich. Die algerischen Weinproducenten behaupteten dagegen, der Wein enthalte stets Mannit, wenn die Trauben unter dem Einflusse des Siroccos stark gelitten hätten. Lebranneur bestätigte dies; er fand in natürlichen algerischen Weinen bis zu 8 g Mannit im Liter. L. Roos stellte fest, dass die Mannitgährung durch Mikroorganismen hervorgerufen wird, die den Zucker in Mannit verwandeln; sie entwickeln sich besonders bei höherer Temperatur, wie sie namentlich bei der in Algier üblichen Weinbereitungsweise vorkommt, wo die Temperatur des gährenden Mostes nicht selten bis auf 50° C. steigt. Volles Licht wurde auf diese Weinkrankheit durch die Arbeiten von Gayon und

Dubourg geworfen. Sie wird durch Spaltpilze hervorgerufen, die gleichzeitig Milchsäure und Essigsäure bilden und am besten bei Temperaturen über 36° C. gedeihen. Gayon und Dubourg fanden in den von ihnen untersuchten Weinen 8,6—31,46 g Mannit im Liter. V. Peglion giebt eine etwas abweichende Beschreibung der Mannitbakterien; nach seinen Beobachtungen bilden dieselben bei Luftabschluss aus dem Zucker Mannit (durch Reduktion), bei Luftzutritt aus dem Alkohol Essigsäure (durch Oxydation). Von der Mannitgährung stark befallene Weine erinnern in Geschmack und Geruch sehr an essigstichige Weine; meist sind sie durch einen erheblichen Gehalt an unvergohrenem Zucker noch süss. Die Kostprobe ist unsicher, ebenso die mikroskopische Prüfung, da die Mannitbakterien den Essigbakterien sehr ähnlich sind. Bei der Glycerinbestimmung scheidet sich der Mannit im Alkohol-Äther-Extrakt in feinen, koncentrisch gruppirten Nadeln aus; durch Wägen des Mannits nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kann man ihn annähernd bestimmen. Weiter ist charakteristisch für derartige Weine ein hoher Gehalt an flüchtigen Säuren, an unvergohrenem Zucker und an zuckerfreiem Extrakt (in Folge des Mannitgehaltes). Zwei von der Mannitgährung befallene Weine hatten nach der Untersuchung von V. Kreps folgende Zusammensetzung:

Bezeichnung der Weine	Alkohol Vol.-%	Extrakt	Gesammtsäure	Weinstein	Flüchtige Säuren	Zucker	Glycerin	Asche
		Gramm in 100 ccm						
Weisswein	8,8	14,68	1,50	0,15	1,01	5,51	0,88	0,70
Rothwein	11,5	8,85	1,08	0,13	0,36	4,44	1,14	0,26

Der Weisswein enthielt etwa 5,0 g, der Rothwein etwa 1,0 g Mannit in 100 ccm. Ausser den Mannitbakterien bilden auch andere Mikroorganismen Mannit, z. B. die der Schleimgährung; auch Weine aus grünfaulen Trauben können Mannit enthalten, da dieser ein Stoffwechselprodukt von Penicillium glaucum ist. Zur Bekämpfung der Mannitgährung wird der Wein pasteurisirt. Bei Gegenwart von erheblichen Mengen Zucker wird der pasteurisirte Wein mit Reinhefe vergohren. Stärker befallene Weine werden mit anderen säurearmen Weinen verschnitten oder auf Weinessig verarbeitet. *K. Windisch.*

J. Bellier: Ueber eine Anomalie der Weine, die gleichzeitig Tannin und ein Eisenoxydulsalz enthalten. — Annal. chim. analyt. 1899, 4, 257—259.

Ein dunkelgelber Weisswein wurde durch Zusatz von Ammoniak, Soda und Borax dunkelviolettroth gefärbt; Eisenchlorid erzeugte eine rein blaue Färbung, dann einen blauen Niederschlag, Kaliumbichromat eine bräunlichrothe Färbung. Beim Schütteln mit Calciumkarbonat färbte sich der Wein allmählich violett, dann entstand ein schwarzer Niederschlag. Die Prüfung auf Kampecheholzfarbstoff, auf den die Reaktionen hindeuteten, verlief negativ; durch Aether wurde dem Wein kein Farbstoff entzogen, der durch Alkalien rothviolett gefärbt wurde. Mit Albumin entstand ein starker Niederschlag, wodurch Gerbstoff nachgewiesen ist; die filtrirte Flüssigkeit gab die obengenannten Reaktionen nicht mehr. Der zusammenziehende Geschmack des Weines führte zu der Vermuthung, dass er ein Eisensalz enthalte. In der That entstand auf Zusatz von Schwefelammonium ein schwarzer Niederschlag und mit Ferricyankalium eine blaue Färbung, wodurch ein Eisenoxydulsalz nachgewiesen ist; die Asche war dunkelockerfarbig. Als ein Wein mit Gerbstoff und einigen eisernen Nägeln versetzt wurde, gab er alle vorher genannten Reaktionen. Hiernach kann ein Wein reichlich Gerbstoff und Eisenoxydulsalze enthalten, ohne dass sich letztere oxydiren

und schwarzes gerbsaures Eisenoxyd gebildet wird; in Folge der Gegenwart dieser beiden Stoffe giebt der Wein die obigen abnormen Reaktionen. Auch die Farbenreaktionen des Rothweines werden durch die Gegenwart von Gerbstoff und einem Eisenoxydulsalz erheblich beeinflusst; solcher Rothwein wird auf Zusatz von Ammoniak, Soda und Borax nicht grün, sondern bleibt violettroth. *K. Windisch.*

Julius Nessler: Ueber Weine von kranken oder geschwefelten Trauben. — Weinbau u. Weinhandel 1899, 17, 135—137.

Weine aus faulen und wurmstichigen Trauben werden beim Stehen an der Luft braun und trüb. Zur Wiederherstellung braun gewordener Weissweine hat man 4 Verfahren: Zusatz von 5—10 % Hefe von gutem Wein gesunder Trauben; Aufgähren durch Zusatz von Zucker, Wasser und guter Weinhefe oder frischer, geruchloser Getreidepresshefe; Schönen mit Milch (1 Liter Milch auf 1 hl Wein), wobei man sich durch einen Vorversuch im Kleinen zuerst davon überzeugt, dass der Wein sich wieder gut klärt; Schönen mit Gelatine (6—10 g auf 1 hl Wein), nöthigenfalls nachher, wenn sich die Gelatine nicht gut abscheidet, Zusatz der gleichen Menge Gerbstoff. Braungewordene Rothweine werden durch geeignetes schwaches Schwefeln wiederhergestellt. Häufig ist es zweckmässig, theilweise faule blaue Trauben nicht auf den Trestern zu vergähren, sondern rasch abzupressen und Weissherbst daraus herzustellen. Verhüten kann man das Braunwerden der Weine durch geeignetes Schwefeln. Ob ein Wein zu dem Fehler des Braunwerdens neigt, erkennt man, wenn man ihn in einem halbgefüllten Weinglase an der Luft stehen lässt. — Enthält eine gährende Flüssigkeit (z. B. Most oder Traubenmaische) Schwefel, so entwickelt sich bei der Gährung Schwefelwasserstoff. Da die Trauben zur Bekämpfung des Mehlthaues häufig mit Schwefel behandelt werden, findet man nicht selten Schwefelwasserstoff enthaltende Weine, die einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack, den sogen. Böckser, zeigen. Der Schwefelwasserstoff wird durch Ablassen des Weines in ein geschwefeltes Fass entfernt; Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zersetzen sich unter Abscheidung von fein zertheiltem Schwefel, der sich allmählich an den Wänden des Fasses absetzt. Derselbe muss vollständig aus dem Fasse (durch Bürsten) entfernt werden, da anderenfalls, wenn gährender Wein in das Fass gebracht wird, wieder Schwefelwasserstoff und damit der Böckser entstehen würde. *K. Windisch.*

Julius Wortmann: Untersuchungen über das Umschlagen der Weine. — Weinbau u. Weinhandel 1899, 17, 294—295 und 311—312.

Das Umschlagen oder Trübwerden des Weines kann sehr verschiedene Ursachen haben. Ehe man an eine rationelle Wiederherstellung der trüben Weine herangehen kann, muss die Art der Trübung durch eine mikroskopische Untersuchung festgestellt werden. Verf. beobachtete an Flaschenweinen wiederholt feine, schleierartige Trübungen, die durch einen Zerfall von Hefe- oder auch Kahmpilzzellen hervorgerufen wurden. Die Weine enthielten noch lebende Hefezellen sowie kleine Mengen Zucker, als sie auf die Flaschen abgezogen wurden. Die Hefezellen starben späterhin ab und zerfielen in eigenthümlicher Weise. Die Membranen verquollen, lösten sich schliesslich ganz auf und das Protoplasma zerfiel in eine Anzahl kleiner Körnchen, die so klein waren, dass sie weder durch Filtriren entfernt, noch durch Schönen niedergeschlagen werden konnten. In anderen Fällen fanden sich in schleimartig getrübten Flaschenweinen fast Reinkulturen von Mikro- und Diplokokken. In beiden Fällen konnte durch Aufgähren der Weine mit kräftiger Reinhefe die Trübung beseitigt werden. *K. Windisch.*

Giulio Morpurgo: Einige Notizen über den Gehalt an flüchtiger Säure im Weine. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 209—211.

Durch Destillation mit Wasserdampf wird nicht nur die freie Essigsäure, sondern auch die gebundene Essigsäure gewonnen; beim Destilliren von Natriumacetat mit Weinsäure, Weinstein oder Gerbsäure wird die Essigsäure völlig übergetrieben. Bei dem üblichen Verfahren der Bestimmung der flüchtigen Säuren (50 ccm mit Wasserdampf auf 200 ccm destillirt) wird nicht die Gesammtmenge der flüchtigen Säuren übergetrieben. Verf. verdünnt 25 ccm Wein mit 50 ccm Wasser und destillirt mittels Wasserdampfes 250 ccm über; das Volumen des Weines soll während der Destillation konstant bleiben und das Wasser, aus dem der Wasserdampf erzeugt wird, kohlensäurefrei sein. Weine, welche nach diesem Verfahren mehr als 0,28 % flüchtige Säuren enthalten, sollen mit Wasser so weit verdünnt werden, dass in 25 ccm nicht mehr als 0,07 g enthalten sind. Der normale Gehalt der italienischen Weissweine an flüchtigen Säuren ist 0,10—0,18 ‰, bei 0,55—0,70 % Gesammtsäure, 2,1—2,3 % Extrakt und 12 bis 14 Vol.-% Alkohol. Von 84 italienischen Weissweinen enthielten 12 Proben 0,08—0,10 ‰, 52 Proben 0,11—0,15 ‰, 12 Proben 0,16—0,18 ‰, 8 Proben 0,19—0,25 ‰ flüchtige Säuren. Für gewöhnliche italienische Weissweine von normaler Beschaffenheit ist das Verhältniss von Gesammtsäure zu flüchtigen Säuren in der Regel wie 3,5 : 1. Mit Ausnahme der ganz blank filtrirten oder chemisch geklärten Sorten enthalten diese Weine stets Essigbakterien; verdünnt man sie mit Wasser und erwärmt sie mehrere Tage auf 25—30° C., so zeigen sie deutlichen Essiggeruch und üppige Bakterienentwickelung. Wollte man an diese Weine die in Deutschland vielfach üblichen Anforderungen stellen, so wäre die Mehrzahl der südlichen Weine zu beanstanden. Trotz hohen Essigsäuregehaltes und des Vorhandenseins von Essigbakterien halten sich solche Weine ziemlich gut, so lange ihr Alkoholgehalt von 12—14 Vol.-% nicht durch Wasserzusatz oder Verschnitt mit leichteren Weinsorten vermindert wird. An die südländischen Weine sind hiernach bezüglich des Gehaltes an flüchtigen Säuren und des Vorhandenseins von Essigbakterien andere Anforderungen zu stellen als an deutsche Weine. *K. Windisch.*

J. Wolff: Eine Farbenreaktion zur Erkennung der Weinsäure und ihrer Verbindungen. — Annal. chim. anal. 1899, **4**, 263.

Verf. empfiehlt folgendes einfache, gänzlich in Vergessenheit gerathene Verfahren: Man erhitzt in einem trockenen Porzellanschälchen vorsichtig einige cg Resorcin mit etwas Schwefelsäure, bis letztere Dämpfe ausstösst; giebt man zu der Mischung ein Stückchen Weinsäure oder ein weinsaures Salz, so entsteht eine sehr intensive weinrothe Färbung. Wenn die Färbung nicht auftritt, so genügt es, die Mischung schwach zu erhitzen, um sie in Erscheinung treten zu lassen. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser verschwindet die Färbung. Oxalsäure, Citronensäure und deren Salze geben diese Reaktion nicht. *K. Windisch.*

G. Lombard: Eine Abänderung des Verfahrens von Kraemer zur Analyse des Weinsteines. — Staz. sperim. agr. Ital. 1899, **32**, 123—126.

Verf. schlägt folgende Abänderung des Verfahrens von Kraemer vor: 9,405 g gepulverter Weinstein werden in der Wärme mit $^1/_2$ N.-Natronlauge übersättigt, indem man die durch eine direkte Säurebestimmung ermittelte Menge berücksichtigt. Man bringt das Ganze mit Wasser auf 200 ccm und giebt, wenn Weinhefen vorliegen, zur Korrektur für die Hefenmasse und die ungelösten Stoffe noch 4 ccm Wasser hinzu. Nach dem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Filter, säuert

20 ccm des Filtrates stark mit Essigsäure an und giebt dazu 100 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol (98°) und Aether. Nach 4 Stunden filtrirt man durch ein trockenes Filter, wäscht das Filter mit derselben Mischung von Alkohol und Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus, löst den Niederschlag in siedendem Wasser und titrirt den Weinstein mit $^1/_{20}$ N.-Natronlauge. Verf. erhielt nach diesem Verfahren fast dieselben Ergebnisse, wie nach der Methode von Kraemer. *G. Paris.*

E. Soldaini: Ueber die Analyse des Weinsteins und der Weinhefe. — Staz. sperim. agr. Ital. 1899, **32**, 186—193.

Die einfache Marseiller Methode, ferner das Verfahren von Léonard, sowie die direkte Säuremessung und endlich die englische Methode kommen hier nicht in Betracht, da sie ungenau sind. Dagegen sind in Frankreich viel angewendet die Verfahren von Weigert und von Goldenberg, Géromont u. Co., welch letzteres von Fresenius empfohlen wird, aber in manchen Fällen, besonders wenn es sich um Weinhefe handelte, nicht sehr genaue Ergebnisse liefert. Das Verfahren von Goldenberg-Géromont, welches in verschiedener Weise verbessert worden ist, muss, wenn man genaue und vergleichbare Ergebnisse erzielen will, folgendermaassen ausgeführt werden: In einem Kolben von 100 ccm wiegt man 6 g pulverisirter Hefe oder 3 g Rohweinstein oder weinsteinsauren Kalk ab und giebt dazu 9 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,1) und dann 9 ccm Wasser. Nachdem man das Ganze unter zeitweiligem Umschütteln 3 Stunden stehen gelassen hat, bringt man es mit Wasser auf 101,5 ccm und filtrirt. 50 ccm des Filtrats behandelt man darauf mit 10 ccm einer Lösung welche 3 g Kaliumkarbonat enthält, und kocht bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure. Darauf filtrirt man, wäscht aus, dunstet das Filtrat bis auf 10 ccm und giebt 3—4 ccm warme koncentrirte Essigsäure hinzu. Nach $^1/_4$ Stunde fügt man 100 ccm Alkohol von 95—96 % hinzu, rührt um, lässt absitzen und dekantirt die Flüssigkeit auf ein Saugfilter. Den Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kalium wäscht man mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, löst ihn in warmem Wasser und titrirt mit Normalnatronlauge. Die Methode ergiebt gewöhnlich einen etwas zu hohen Weinsäuregehalt.

Das von Zecchini vorgeschlagene Verfahren bietet vor dem vorstehenden Verfahren keine besonderen Vortheile.

Die von John Moszensky vorgeschlagene Methode (Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, **17**, 215; diese Zeitschrift 1898, **1**, 578), welche an die Stelle der Salzsäure Schwefelsäure setzt, giebt im Vergleich zu der Goldenberg-Géromont'schen Methode etwas niedrigere Zahlen und sind daher die Ergebnisse dieses Verfahrens dem wirklichen Gehalte näher. Für die Bestimmung des Kaliumbitartrats empfieht Verf. das Verfahren von Klein. *G. Paris.*

H. Pellet: Bestimmung des reducirenden Zuckers in den Mosten und Weinen. Einfluss des neutralen und basischen Bleiacetats. Inversion. — Annal. chim. anal. 1899, **4**, 253—255.

Verf. bestimmte die Polarisation und Reduktion von Mosten und zuckerhaltigen Weinen sowohl direkt als auch nach der Inversion nach Clerget sowie nach der Behandlung mit wechselnden Mengen von Bleizucker (neutralem Bleiacetat) und Bleiessig (basischem Bleiacetat). Er fand, dass durch den Zusatz von Bleiessig das Drehungsvermögen verändert wird (die Linksdrehung nahm zu); Bleizucker war ohne Einfluss hierauf. Das Reduktionsvermögen wurde weder durch Bleiessig noch durch Bleizucker verändert. Die Inversion nach Clerget vergrösserte die Linksdrehung der Flüssig-

keiten, blieb aber ohne Einfluss auf das Reduktionsvermögen. Pellet empfiehlt auf Grund dieser Ergebnisse, nicht nur bei Wein und Most, sondern auch bei allen zuckerhaltigen Nahrungsmitteln nicht den basischen Bleiessig, sondern den neutralen Bleizucker zum Entfärben zu benutzen und die Flüssigkeiten vorher genau zu neutralisiren, falls man sie polarisiren will. Er ist der Ansicht, dass der Bleizucker, in genügender Menge zugesetzt, alle optisch wirksamen Stoffe im Wein ausser Zucker, insbesondere die Weinsäure und den Weinstein, fälle. Er macht ferner darauf aufmerksam, dass man bei der Bestimmung von Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation dadurch einen Fehler mache, dass man das Reduktionsvermögen auf Invertzucker umrechne; dies sei nur dann genau richtig, wenn wirklich ein Gemisch gleicher Theile Dextrose und Lävulose vorläge. [Dies ist längst bekannt. Ref.] *K. Windisch.*

J. Laborde: Bestimmung des Glycerins in vergohrenen Flüssigkeiten. — Annal. chim. anal. 1899, 4, 76—80 und 110—114.

Das Glycerin wird aus den vergohrenen Flüssigkeiten extrahirt und mit Schwefelsäure verkohlt; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = 3C + SO_2 + 5H_2O.$$

Die Kohle wird gewogen; durch Multiplikation des Kohlengewichtes mit 2,56 erhält man das Gewicht des Glycerins.

1. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit weniger als 0,5 g Zucker in 100 ccm. 50 ccm der Flüssigkeit werden zusammen mit etwa 100 g grobem Bleischrot in einen Kolben von 50 ccm Inhalt gebracht und bis auf 2—3 ccm abdestillirt. Zu dem Rückstande giebt man nach dem Abkühlen unter fortwährendem kräftigem Schütteln nach und nach 1—2 g feinpulvrigen gelöschten Kalk. Man fügt 75 ccm einer Mischung von 2 Volumen Aether und 1 Volumen Alkohol hinzu, schüttelt tüchtig und giesst die Alkohol-Aetherlösung durch ein Filter. Die Extraktion wird mit 50 ccm und nochmals mit 40 ccm der Alkohol-Aethermischung wiederholt; schliesslich wird das Filter mit derselben Mischung ausgewaschen. Das farblose, in einem Kolben mit flachen Boden von 250 ccm Inhalt gesammelte Filtrat wird mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und bis auf einige ccm destillirt. Man giebt dann 25 ccm Wasser hinzu, kocht auf 2 ccm ein und fügt 6 ccm koncentrirte Schwefelsäure hinzu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen mit einer 50 cm langen, engen, offenen Glasröhre und erhitzt auf einem Sandbade, sodass die Flüssigkeit in höchstens 1 Minute eine Temperatur von mindestens 150° erreicht. Alsbald beginnt die Flüssigkeit unter Entwicklung von schwefliger Säure und weissen Säuredämpfen sich zu schwärzen. Die Temperatur steigt auf etwa 200° und bleibt in Folge des Zurückfliessens von Wasser ungefähr auf dieser Höhe; wenn die Reaktion im Gange ist, kann man die Wärmezufuhr mässigen. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet; die Kohle schwimmt dann in mehr oder weniger dicken Stücken in der Säure. Besonderer Werth ist darauf zu legen, dass die Kohle sich nicht feinpulverig, sondern in groben Stücken abscheidet; bei Einhaltung der mitgetheilten Vorschriften gelingt dies leicht. Nach dem Erkalten giebt man in den Kolben 5 ccm verdünnte Salzsäure (1:1) und erhitzt aufs Neue auf dem Sandbade bis zum Erscheinen von weissen Säuredämpfen. Dann wäscht man die Kohle mit Wasser aus, zuerst durch Dekantiren, bringt schliesslich die ganze Kohle auf ein Filter, spritzt sie dann mit Wasser in eine Platinschale, giebt einige ccm Ammoniak hinzu und verdampft das Wasser bei 110°; das Trocknen muss zuletzt langsam geschehen, damit die Kohle nicht verspratzt. Alsdann erhitzt

man die Platinschale bis nahe zur Rothgluth, ohne diese jedoch zu erreichen, da anderenfalls die Kohle verbrennen könnte; die grobkörnige, glänzende, im Aussehen an Schiesspulver erinnernde Kohle entflammt indessen nur schwer. Man wägt die Kohle, verascht sie und zieht das Aschengewicht ab; durch Multiplikation des Gewichtes der Kohle mit 2,56 erhält man das Gewicht des Glycerins.

2. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit 0,5 bis 2 g Zucker in 100 ccm. Man verfährt in gleicher Weise wie unter 1., nur giebt man zu der bis zur Syrupskonsistenz abdestillirten Flüssigkeit 2 g gelöschten Kalk, der mit etwas Alkohol angefeuchtet ist. Nach nochmaligem Zusatz von etwas pulverförmigem Kalk zieht man die Masse wie vorher mit Aether-Alkohol aus.

3. Bestimmung des Glycerins in Flüssigkeiten mit mehr als 2 g Zucker in 100 ccm. Man nimmt so viel Flüssigkeit in Arbeit, dass sie nicht mehr als 5—6 g Zucker enthält, und koncentrirt sie nach Zugabe von Bleischrot bis zur Syrupkonsistenz. Alsdann giebt man Kalk hinzu, der mit 10—20 ccm Alkohol von 50 Vol.-% gemischt ist, und zwar höchstens so viel, als die Flüssigkeit Zucker enthält. Zu der tüchtig durchgeschüttelten Masse giebt man, zuerst langsam, 100—200 ccm Alkohol von 80 Vol.-%, wobei unlöslicher Zuckerkalk sich abscheidet. Man erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf 75° und lässt erkalten. Den Niederschlag wäscht man nicht aus, sondern verwendet einen aliquoten Theil des Filtrates. Letzteres enthält noch kleine Mengen Zucker. Man behandelt die Flüssigkeit weiter, wie unter 1. beschrieben wurde, d. h. man versetzt sie aufs Neue mit Kalk, zieht sie mit Alkohol-Äther aus u. s. w. Die Beleganalysen führten zu sehr guten Ergebnissen, auch bei Gegenwart von viel Zucker. *K. Windisch.*

Ch. Blarez und **R. Tourrou:** Zustand und Bestimmung des gebundenen Schwefels in den Weissweinen. — Journ. Pharm. Chim. [6], 1899, **9**, 533—537.

In Weissweinen, die in geschwefelte Fässer abgezogen oder direkt mit schwefliger Säure oder schwefligsauren Salzen behandelt wurden, befindet sich der Schwefel in drei Zuständen: 1. als schweflige Säure in freiem Zustande oder als Bisulfit; 2. als schweflige Säure in Verbindung mit aldehyd- oder ketonartigen Substanzen (organisch gebundene schweflige Säure); 3. als Schwefelsäure an Kalium gebunden. Bei der Bestimmung der Schwefelsäure ergaben sich oft Schwierigkeiten in Folge der Oxydation der schwefligen Säure. Beim Fällen des Baryumsulfats in der Kälte erhält man oft andere Ergebnisse als beim Fällen in der Hitze: ferner ist es von Bedeutung, ob man die Bestimmung rasch oder langsam ausführt. Häufig wird an den Chemiker die Frage gestellt, wie gross der Schwefelsäuregehalt eines Weines wäre, wenn der gesammte Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure vorhanden wäre. Zur Bestimmung der einzelnen Formen, unter denen der Schwefel im Weine enthalten ist, wird folgendes Verfahren empfohlen: 1. Bestimmung der freien und an Alkali gebundenen schwefligen Säure: durch direktes Titriren mit Jod (Stärkelösung als Indikator). 2. Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure: Gewichtsanalytisch als Baryumsulfat. 3. Bestimmung des gesammten, im Weine enthaltenen Schwefels: 100 ccm Wein werden mit Bromwasser bis zur rothbraunen Färbung versetzt und die Mischung $1/2$ Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen; dadurch wird die gesammte schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, die als Baryumsulfat bestimmt wird. Die Differenz des Schwefelsäuregehaltes nach und vor der Oxydation (Bestimmung zu 3 minus Bestimmung zu 2) entspricht der vorhandenen gesammten schwefligen

Säure; zieht man hiervon die freie schweflige Säure (Bestimmung zu 1) ab, so erhält man die an Aldehyde (organisch) gebundene schweflige Säure. 7 junge und 6 alte weisse Bordeauxweine ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

No.	Freie schweflige Säure	Organisch gebundene schweflige Säure	Kaliumsulfat direkt	Kaliumsulfat nach der Oxydation
	g im Liter			
	Weissweine verschiedenen Ursprungs aus dem Jahre 1898.			
1	0,041	0,068	0,380	0,510
2	0,064	0,028	1,190	1,430
3	0,0224	0,0328	1,490	1,640
4	0,0228	0,0558	1,710	1,940
5	0,0352	0,0752	1,340	1,640
6	0.032	0,0784	1,490	1,790
7	0,0098	0,0969	0,150	0,440
	Alte Weissweine verschiedenen Ursprungs.			
8	0,048	0,132	1,750	2,240
9	0,105	0,185	1,450	2,240
10	0,169	0,051	1,200	1,800
11	0,111	0,087	1,400	1,940
12	0,0288	0,0162	1,050	1,790
13	0,1120	0,2156	1,490	2,380

Von den jungen Weinen war nur in der Probe No. 2 mehr freie als organisch gebundene schweflige Säure, in den übrigen beträchtlich weniger. Die alten Weine sind meist reicher an schwefliger Säure als die jungen, da sich in jenen die schweflige Säure durch wiederholtes Schwefeln oder Abziehen in geschwefelte Fässer anhäuft. Bemerkenswerth ist, dass die alten Weine noch bedeutende Mengen freie schweflige Säure enthalten. *K. Windisch.*

Dioscoride Vitali: Ueber die Erkennung von Saccharin in Weinen. — Boll. Chim. Farm. 1899, 38, 297—300; Chem. Centralbl. 1899, I, 1297—1298.

Das Verfahren zum Nachweis von Saccharin mittels Resorcin und Schwefelsäure ist, wie bereits bekannt, unsicher, da nicht nur andere Weinbestandtheile, z. B. Weinsäure, sondern unter Umständen selbst Resorcin und Schwefelsäure allein die charakteristische grüne Fluorescenz ergeben. Sehr gut gelingt die Erkennung des Saccharins durch den Nachweis des darin enthaltenen Schwefels, entweder in der Form von Baryumsulfat oder als Schwefelalkali mit Nitroprussidnatrium; man kann auch den im Saccharin enthaltenen Stickstoff in Ammoniak überführen und dieses mit Nessler's Reagens nachweisen. Weiter kann man das Saccharin durch Behandlung mit Quecksilbernitrat in Saccharin-Quecksilber $(C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N)_2Hg$ überführen, wägen und durch Subtraktion des Quecksilbers (als Schwefelquecksilber bestimmt) das Saccharin annähernd ermitteln. *K. Windisch.*

Giulio Morpurgo: Ein Beitrag zur Entdeckung von Lakritzensaft im Weine. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 2, 361—362.

Im Lakritzensaft findet sich ein Süssstoff saurer Natur, das Glycyrrhizin, das grösstentheils an Ammoniak gebunden ist; die Erkennung des Zusatzes von Lakritzen-

saft beruht auf dem Nachweis von Ammoniak und Glycyrrhizin. 1. Nachweis des Ammoniaks. In einen Erlenmeyerkolben bringt man 2 g Magnesiumhydroxyd und 25 ccm Wein und verschliesst den Kolben mit einem Kork, an dem ein feuchter Streifen von rothem Lackmuspapier befestigt ist. Tritt nach 10 Minuten keine Bläuung des Lackmuspapiers ein, so ist die Anwesenheit von Lakritzensaft, wenigstens in solchen Mengen, die zur Erhöhung des Extraktgehaltes in Frage kämen, ausgeschlossen. Von Naturweinen verschiedener Abstammung gaben nur 2 extraktreiche türkische Weine und 2 mit koncentrirtem Most versetzte Weine nach $^1/_2$ Stunde eine schwache Blaufärbung; dagegen war bei Zusatz von 0,5 g Lakritzensaft zu 1 Liter Wein bereits nach 2 Minuten eine deutliche Reaktion nachweisbar. 2. Nachweis des Glycyrrhizins. — 100 ccm extraktreichen oder 250 ccm extraktarmen Weines werden mit Glaspulver auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingeengt. Der Syrup wird mit Citronensäure stark angesäuert, mit Alkohol von 95 % verrieben, die alkoholische Lösung filtrirt und der Rückstand noch zweimal mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Filtrate werden zum dicken Syrup eingeengt, dieser mit 20 ccm Alkohol verrieben und mit 50 ccm Aether versetzt. Nach mehrstündiger Ruhe bildet sich bei Anwesenheit von Lakritzensaft am Boden des Kolbens ein fest anhaftender brauner Bodensatz oder ein brauner Anflug. Man giesst die ätherische Lösung ab, trocknet den Kolbeninhalt einige Minuten auf dem Wasserbade und löst die braune Masse in einigen Tropfen Wasser. Mit Ammoniak versetzt färbt sich die Lösung grünlichbraun und zeigt nach dem Eindampfen den Geruch und Geschmack der Lakritzen. Bei der Untersuchung von extrakt- und farbstoffreichen Weinen kann ebenfalls ein Rückstand hinterbleiben, der aber herb, nicht süss schmeckt. Etwa im Weine enthaltenes Saccharin und Dulcin finden sich in der von dem Glycyrrhizin abgegossenen ätherischen Lösung. *K. Windisch.*

Otto Leixl: Zur chemischen Charakteristik der Malagaweine. — Dissertation Regensburg 1898 bei J. Habel; Apoth.-Ztg 1899, **14**, 532.

Die feinsten süssen Malagaweine sind hellfarbig; sie werden meist aus der kleinbeerigen Pedro-Jimenez-Traube hergestellt, die entweder erst überreif geschnitten oder vor dem Pressen einige Tage an der Sonne liegen gelassen wird, wobei die Beeren einschrumpfen. Die Fässer werden nicht geschwefelt, sondern nur mit Wasser sorgfältig gereinigt; Gypsen findet nicht statt. Nach einem anderen Verfahren wird dem Weine eine kleine Menge geschwefelten Mostes zugesetzt, doch soll die Qualität des Weines darunter leiden. Zum Ausgleich des Alkoholgehaltes und der Süssigkeit werden Alkohol und süsser Pedro-Jimenez zugesetzt; die Weine werden nicht nach Jahrgängen, sondern nach bestimmten Qualitäts- und Entwicklungstypen in den Handel gebracht. Die Lagerung erfolgt in oberirdischen Räumen und in hölzernen, nicht dicht verschlossenen Fässern. Die dunkelfarbigen Malagaweine, die früher meist in den Handel kamen, werden aus den hellfarbigen durch bestimmte Zusätze hergestellt. Als Färbeflüssigkeit dienen die Arope, ein auf $^1/_3$ eingekochter Weinmost, und die Color, d. i. Arope, die bis zur Karamelbildung eingekocht und dann in Wasser und Most gelöst worden ist; ferner werden Alkohol und durch Alkohol stumm gemachter Most zugesetzt. Minderwerthige dunkelfarbige Produkte werden durch Vermischen von gewöhnlichem Wein mit Arope oder Zuckerkouleur hergestellt, hellfarbige sind mitunter nur mit Alkohol versetzte, schwach angegohrene Moste. 10 Sorten heller Malagaweine zeigten folgende Zusammensetzung:

	Ohne nähere Bezeichnung	Prima	Superior	Extra	Excelsior	Reservador	einjährig	zweijährig	dreijährig	vierjährig
Spec. Gewicht	—	1,0509	1,0535	1,0643	1,0766	1,0873	1,0566	1,0579	1,0590	1,0490
Polarisation direkt	— 6,17	— 6,17	— 6,28	— 6,53	— 7,71	— 8,43	— 6,72	— 7,20	— 7,26	— 6,24
Polarisation nach der Inversion	—	— 6,17	— 6,33	— 6,52	— 7,66	— 8,34	— 6,72	— 7,26	— 7,27	— 6,24
Polarisation nach dem Vergähren	—	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0
	Gramm in 100 ccm									
Alkohol	12,77	14,00	13,30	13,52	12,65	12,08	9,85	12,81	13,52	13,52
Extrakt (Windisch)	20,80	18,78	19,23	22,15	25,09	27,70	18,87	20,23	20,75	18,24
Extrakt (Halenke-Möslinger)	21,07	19,03	19,49	22,43	25,42	28,06	19,11	20,49	21,02	18,48
Asche	0,572	0,352	0,355	0,432	0,446	0,494	0,368	0,378	0,381	0,356
Gesammtsäure	0,690	0,390	0,465	0,563	0,623	0,458	0,255	0,240	0,280	0,398
Flüchtige Säure	0,256	0,127	0,110	0,164	0,150	0,164	0,078	0,053	0,036	0,128
Invertzucker direkt	16,173	16,004	16,12	17,87	20,68	23,15	16,096	17,34	18,408	15,068
Zuckerfreier Extrakt	5,27	3,026	3,35	4,56	4,74	4,91	3,014	3,15	2,612	3,412
Glycerin	—	0,4817	0,7577	0,9166	0,9166	0,6946	—	—	—	—
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,030	0,0275	0,0245	0,0385	0,0459	0,0477	0,0153	0,0189	0,026	0,0214
Stickstoff	—	0,035	0,040	0,042	0,042	0,0434	0,0163	0,022	0,0354	0,0352

Verf. stellt folgende Forderungen bezüglich des hellen Malagaweines auf: Er enthält mindestens 3 g zuckerfreien Extrakt in 100 ccm (Extrakt ist indirekt bestimmt, Gesammtzucker als Invertzucker berechnet). In Weinen mit mehr als 4 g zuckerfreiem Extrakt in 100 ccm und solchen mit einem Ueberschuss von 3 g Lävulose über die Dextrose in 100 ccm müssen Lävulose und Dextrose gesondert nach Soxhlet-Sachsse bestimmt werden. Der Phosphorsäuregehalt geht bisweilen unter 0,02 g in 100 ccm herab. *K. Windisch.*

Alfred Bertschinger und **Ernst Holzmann:** Ueber Kenntlichmachung von Kunstweinen. — Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, **37**, 304–305.

Zur Kennzeichnung von Tresterweinen ist der Zusatz von 1 g Phenolphtaleïn auf 1 hl Wein vorgeschlagen worden. Derart gekennzeichnete Weissweine werden durch Sodazusatz roth gefärbt; bei Rothweinen tritt eine violettrothe Färbung ein, die bei starker Verdünnung noch auffälliger wird. Besser entfärbt man den Rothwein mit Bleiessig und prüft das Filtrat mit Sodalösung; eine Mischung von 1 Theil phenolphtaleïnhaltigem Rothweine mit 4 Theilen gewöhnlichem Wein lässt sich auf diesem Wege noch nachweisen. Noch empfindlicher ist folgende Probe von Cazeneuve: 10 ccm Wein werden mit 20 ccm Benzol (nicht Benzin) geschüttelt und 10 ccm des Benzols mit ammoniakalischem Wasser geschüttelt, wobei sich das Wasser röthet. Auch Trockenbeeren (Rosinen), die zur Herstellung von Kunstwein bestimmt sind, lassen sich nach Cazeneuve mit Phenolphtaleïn kennzeichnen. An vier verschiedenen Stellen wurde in einen Sack Rosinen von 50 kg Gewicht je 1 g Phenolphtaleïn, in 50 ccm Alkohol gelöst, eingespritzt und aus den Rosinen wurden 2 hl Wein hergestellt. Sowohl in dem Weine selbst als auch nach fünffacher Verdünnung mit Rothwein konnte man das Phenolphtaleïn nach dem Benzolverfahren nachweisen. Nach dreimonatigem Lagern trat die Reaktion noch ein, aber etwas schwächer als unmittelbar nach der Gährung. *K. Windisch.*

P. Süss: Zusammensetzung sogenannter alkoholfreier Weine. — Pharm. Centralh. 1899, **40**, 529—530.

Die „alkoholfreien Traubenweine" der Gesellschaft „Nektar" in Worms a. Rh. hatten folgende Zusammensetzung:

Gramm in 100 ccm	Weiss	Roth
Alkohol	Spuren	Spuren
Extrakt	15,42	13,57
Asche	0,348	0,360
Phosphorsäure (P_2O_5)	0,029	0,025
Freie Säure (Weinsäure)	0,892	1,065
Flüchtige Säure (Essigsäure)	0,006	0,046
Glycerin	Spuren	Spuren

Gramm in 100 ccm	Weiss	Roth
Traubenzucker vor der Inversion	11,59	9,76
Traubenzucker nach der Inversion	11,51	9,69
Gesammtstickstoff	0,117	0,108
Specifisches Gewicht	1,0588	1,0525

Die „alkoholfreien Weine" hatten mostähnlichen, säuerlichen Geschmack; der weisse war gelblich opalisirend und hatte Weinstein abgesetzt, der rothe war blassroth klar und ohne Bodensatz. Schweflige Säure, Salicylsäure, Kohlensäure und Saccharin waren nicht nachweisbar. Die Polarisation war normal; der rothe „Traubenwein" enthielt 0,154 g Kaliumsulfat im Liter. Eine zweite Probe „Weisswein" hatte das spec. Gewicht 1,0390 und 9,89 g Extrakt in 100 ccm, eine zweite Probe „Rothwein" das spec. Gewicht 1,0520 und 14,27 g Extrakt in 100 ccm. Die „alkoholfreien Weine" sind pasteurisirte Traubensäfte; in angebrochener Flasche halten sie sich mehrere Tage. Ihre Bezeichnung als „Wein" ist nicht zutreffend. *K. Windisch.*

Sonntag: Ergebnisse der Weinstatistik für 1897. — Arbeiten Kaiserl. Gesundh. 1899, **15**, 212—221.

Die von dem Bundesrathe festgesetzten Mindestwerthe für den Gesammtgehalt an Extraktstoffen, für den nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren und für den nach Abzug der freien Säuren verbleibenden Extraktrest wurden von den 1897-er Weinen in keinem Falle unterschritten. Der Gehalt an Mineralbestandtheilen betrug in 7 Fällen weniger als 0,14 g in 100 ccm; den geringsten Gehalt zeigte ein Wein aus dem Nahethale mit 0,126 g in 100 ccm. Folgende Mindestwerthe wurden bei den 1897-er Weinen ermittelt: an Extrakt 1,754 g in 100 ccm (Elsässer Wein), an Extraktrest nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren 1,202 g (unterfränkischer Wein), an Extraktrest nach Abzug der freien Säuren 1,078 (Odenwälder Wein), an freier Säure 0,42 g (Niersteiner), an Phosphorsäure 0,0066 g (unterfränkischer Wein). Die Rhein-, Mosel- und Naheweine zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an freier Säure neben hohem Extrakt- und Alkoholgehalt aus. Besonders auffallend ist dies bei den sonst verhältnissmässig extraktarmen Moselweinen. Der hohe Extraktgehalt dürfte vorwiegend auf eine Wirkung des trockenen Herbstes zurückzuführen sein, der eine starke Wasserverdunstung aus den Beeren begünstigte. Dagegen sinkt der Gehalt an Mineralbestandtheilen auch bei hohem Extraktgehalte in einigen Fällen unter 0,14 g in 100 ccm. Das Verhältniss von Glycerin zu Alkohol schwankte von 5,88 : 100 bei einem rheinhessischen Wein mit 0,48 g Glycerin in 100 ccm bis 15,7 : 100 bei einem Markobrunner mit 1,55 g Glycerin in 100 ccm. In 6 Fällen ist das Glycerin-Alkohol-Verhältniss kleiner als 7 : 100. *K. Windisch.*

Georg Gregor: Ueber die Weine der Bukowina. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 335—336.

Wenngleich die geologischen und klimatischen Verhältnisse in der Bukowina dem Weinbau nicht ungünstig sind, wird dort zur Zeit nur wenig Wein gebaut. 18[illegible]7

gab es 60 ha Weingärten mit einem Ertrage von 300 Doppelcentnern Trauben, die grösstentheils zum Tafelgenuss dienten; 1898 waren nur 44 ha Weingärten vorhanden. Nur 2 Gutsbesitzer stellen Wein her, und zwar nur zum eigenen Gebrauch; im Handel findet man daher Wein aus der Bukowina nicht. 3 Weissweinproben hatten folgende Zusammensetzung (g in 100 ccm): Alkohol 6,71—9,64 g, Extrakt 1,80—2,19 g, Asche, 0,152—0,232 g, Gesammtsäure, als Weinsäure berechnet, 0,42—0,50 g, flüchtige Säuren, als Essigsäure berechnet, 0,040—0,042 g, nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet, 0,368—0,449 g, Glycerin 0,496—0,794 g, Zucker 0,10—0,12 g; Alkohol-Glycerinverhältniss 100 : 7,0 bis 100 : 8,2; spec. Gew. 0,9932 bis 0,9957. In der Bukowina wird meist rumänischer Wein getrunken, doch soll demnächst der Weinbau durch Landesmittel gefördert werden. *K. Windisch.*

Albert W. Smith und **Norman Parks**: Die Zusammensetzung der Ohioweine. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, **20**, 878—882.

Die Verff. stellten die Weine selbst aus reifen Trauben her. Sie liessen 12 Mostproben bei gewöhnlicher Temperatur vergähren; im Februar füllten sie die Weine auf Flaschen und pasteurisirten sie. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Gewichtsprocenten ausgedrückt; da aber die specifischen Gewichte der Weine nahe gleich 1 sind (sie schwankten von 0,9909—1,006), so stimmen die Gewichtsprocente mit den Grammen in 100 ccm nahezu überein. Die Ergebnisse zeigen mannigfache Abweichungen gegenüber den an deutschen Weinen gewonnenen Zahlenwerthen. Die Gesammtsäure ist vielfach gering: 0,23—1,46 %, im Mittel 0,44 %, ebenso der Gehalt an Glycerin: 0,29—0,95 %, im Mittel 0,48 %. Auch der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt: 0,89—2,19 %, im Mittel 1,68 %, ist häufig sehr gering; in 6 von 11 Fällen ist er kleiner als 1,50 %. Ganz abnorm gering ist der Gehalt der Weine an Mineralbestandtheilen: er beträgt 0,10—0,15 %, im Mittel 0,128 %; in 7 von 12 Fällen ist er kleiner als 0,14 % und auch der Mittelwerth ist kleiner. Entsprechend dem kleinen Aschengehalte ist auch der Phosphorsäuregehalt gering: 0,001—0,009 %, im Mitttel 0,005 %. Sämmtliche Weine enthielten freie Weinsäure: 0,03—0,12 %, im Mittel 0,08 %. Der Gehalt an flüchtigen Säuren ist vielfach hoch: 0,031—0,30 %, im Mittel 0,145 %. Ungewöhnlich klein ist das Alkohol-Glycerinverhältniss. Es beträgt nur in 2 von 12 Fällen mehr als 6; davon ist noch 1 Fall (Verhältniss 100 : 11,8) auszuscheiden, da er sich auf einen Wein mit nur 3,30 % Alkohol bei 0,39 % Glycerin bezieht. Es verbleibt nur 1 Wein mit dem Alkohol-Glycerinverhältniss 100 : 10,7. Bei den übrigen Weinen ist das Alkohol - Glyherinverhältniss 100 : 3,9—5,7; das Mittel beträgt bei 11 Weinen 100 : 5,4. Aus diesen Ergebnissen wäre zu schliessen, dass die Ohioweine eine andere Zusammensetzung hätten als die deutschen Weine. Die Versuche sind indessen nicht einwandfrei, da es sich nicht um normale, in der üblichen Weise hergestellte und behandelte Weine, sondern um die Erzeugnisse von Kleinversuchen mit abnormer Kellerbehandlung handelt. Ob auch die gewöhnlichen, in normaler Weise bereiteten Ohioweine eine ähnliche Zusammensetzung haben, ist damit noch nicht bewiesen. — Die Verff. theilen noch die Untersuchungsergebnisse von 24 Weinproben mit, die sie auf Märkten in Nord-Ohio aufgekauft hatten; darunter befinden sich 15 Süssweine. Die sauren Weine zeigen grossentheils dieselben Eigenthümlichkeiten wie die vorher besprochenen Weine: geringen Gehalt an Extrakt- und Mineralstoffen, kleines Alkohol-Glycerinverhältniss und eine ungewöhnlich grosse Menge flüchtiger Säuren (0,17—0,45 %, im Mittel 0,284 %). *K. Windisch.*

D. Martelli: Chemische Zusammensetzung des Palmenweines. — Stud. Lab. Chim. Agrar. Univ. Pisa 1899, 93.

Die verschiedenen Palmen Afrikas (Becrari-, Bajudi-, Tabunipalmen) ergeben einen weisslichen, säuerlich-süssen Extrakt, welcher schnell gährt und alsdann den Lakmi, Lakby, Leghby oder den Palmenwein ergiebt.

Die der Analyse unterzogenen Proben waren in der Gegend von Beni-Asciur (Tripolitania) von Professor Spigai gesammelt. Es waren weisse, milchartige Flüssigkeiten, welche nach längerem ruhigen Stehen sich klärten. Der Leghby von der Becrarypalme enthielt Wein- und Apfelsäure. Die quantitative Analyse ergab Gesammtsäure (als Weinsäure berechnet) 0,446 ‰, reducirenden Zucker 3,299 %, nicht reducirenden Zucker 3,313 %, Proteïnstoffe 0,015 %, Asche 0,353 %. Die Asche enthielt 63,675 % Kali, 6,77 % Natron, 5,10 % Kalk, 3,21 % Magnesia, 6,086 % Schwefelsäure (SO_3), 8,15 % Phosphorsäure (P_2O_5) und 5,93 % Kieselsäure (SiO_2), sowie an Eisenoxyd und sonstigen nicht bestimmten Stoffen 1,09 %.

Der Leghby von Tabunipalmen enthielt Gesammtsäure (als Weinsäure berechnet) 0,413 ‰, 3,167 % reducirenden und 1,596 % nicht reducirenden Zucker, sowie 0,392 % Asche.

Die Asche enthielt 7,726 % Phosphorsäure (P_2O_5) und 4,157 % Schwefelsäure.

G. Paris.

W. Möslinger: Ueber die wirthschaftliche Bedeutung einer rationellen Verbesserung des Weines und deren gesetzgeberische Berücksichtigung. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 315—340.

Verf. behandelte das in der Ueberschrift genannte Thema in einem auf der 4. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands in Wiesbaden gehaltenem Vortrage, und fasste seinen Standpunkt in folgende Leitsätze zusammen:

1. Das Rohmaterial für die Weinbereitung, der natürliche Traubensaft, ist in unserem Klima zum sehr wesentlichen Theile von solcher Beschaffenheit, dass eine Verbesserung desselben mittelst wässeriger Zuckerlösung ganz unerlässlich ist und daher deklarationsfrei gestattet bleiben sollte.

2. Art und Umfang dieser Zuckerung müssen sich vernünftigerweise nach der Beschaffenheit und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials richten. Es geht wegen der Verschiedenheit dieses letzteren nicht an, hierfür eine Schablone, sei es auch nur in Gestalt einer Maximalgrenze, aufzustellen.

3. Die von einer Seite vorgeschlagene Festlegung einer solchen Maximalgrenze im Gesetz sollte im Interesse des weitaus grösseren Theiles der Produktion, des Handels und ebensosehr im Interesse der Konsumenten kleiner Weine aufs Schärfste bekämpft werden. Eine solche Maassregel wäre ebenso undurchführbar wie unzweckmässig, brächte Niemand Nutzen, Vielen aber Schaden und träfe mit besonderer Härte gerade den ohnehin schlechter situirten Besitzer der geringeren Weinbergslagen.

4. Für die vernünftige Begrenzung der am Traubensafte und am Weine statthaften Verbesserung giebt es nach dem derzeitigen Stand der Sache keinen anderen Weg als den bisher eingeschlagenen: Aufstellung gesetzlicher Forderungen für die Beschaffenheit des als „Wein“ in den Verkehr gelangenden Produktes und Kontrole dieser Forderungen ausschliesslich am fertigen Weine.

5. Das wichtigste Hülfsmittel zur Kontrole des Weinverkehrs bleibt nach wie vor die Analyse. Statt sie zu bekämpfen, sollte sie weiter ausgebaut und vertieft

werden. Hierfür bilden u. a. die bisherigen Beschlüsse der weinstatistischen Kommission eine geeignete Unterlage.

6. Zur Herbeiführung einer möglichst gleichmässigen und übereinstimmenden Untersuchung und Beurtheilung der Weine, sowie namentlich zur Verhütung unnöthiger oder unbegründeter Belästigungen des Verkehrs mit Wein sind behördliche Festsetzungen, betreffend die wichtigeren Bestandtheile des Weines, vor der Hand noch nicht zu entbehren, wenn auch einer schematischen und schablonenhaften Beurtheilung keineswegs das Wort geredet werden soll.

Der Korreferent R. Kayser vertrat im Wesentlichen denselben Standpunkt wie Möslinger. An den Vortrag schloss sich eine sehr angeregte Diskussion, aus der vom chemischen Standpunkte Folgendes zu erwähnen ist. Nach L. Grünhut besteht zwischen dem Aschengehalte der Weine und der Gesammtalkalität der Asche ein einigermaassen konstantes Verhältniss, indem auf je 0,1 g Asche eine Gesammtalkalität von 0,8—1,0 ccm Normal-Alkali kommt. Beim Zusatze von organischen Säuren ist der Alkalitätsfaktor wesentlich höher, bis zu 1,5 ccm Normal-Alkali auf 0,1 g Asche. W. Möslinger bestätigte dies, fügte aber hinzu, dass dieses Verhältniss durch öfteres Schwefeln des Weines in Folge der in den Wein gelangenden Schwefelsäure erheblich geändert werden könne; er fand z. B. in stark geschwefelten, naturreinen Weinen 0,20—0,22 g freie Weinsäure in 100 ccm. — Eine Abstimmung über die Möslinger'schen Leitsätze fand nicht statt, doch theilten die Versammelten, soweit sie zu Worte kamen, im Wesentlichen die Ansicht des Vortragenden. *K. Windisch.*

Ladislav Baudiš: Ueber die Zusammensetzung einiger österreichisch-ungarischer Weine. — Časopis pro průmyso chemiký 1898, 8, 290; Chem. Ztg. 1899, **23**, Rep. 131.

E. List: Fortschritte auf dem Gebiete des Weines und der Nahrungsmittel. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 757 und 784—788.

Abwasser.

W. Kruse: Ueber Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse. — Centrbl. allg. Gesundh. 1899, 18, 16—48.

Bei dem grossen Umfange dieser Arbeit müssen wir uns hier auf die allgemeine Inhaltsangabe beschränken, bezüglich der sehr interessanten Einzelheiten verweisen wir auf das Original. Verf. prüft zunächst die Frage, ob es eine Selbstreinigung der Flüsse giebt und wie weit dieselbe geht. Zu diesem Zwecke wird das Verhalten der einzelnen Bestandtheile der Schmutzwässer nach ihrer Vermischung mit dem Flusswasser getrennt betrachtet. Die im Wasser schwebenden Bestandtheile werden durch Sedimentirung abgesetzt; dieser Process erfolgt um so schneller und vollständiger, je langsamer der Stromlauf ist. Die infolge dieser Selbstreinigung in den Flüssen auftretenden Schlammablagerungen sind die Hauptquellen der Belästigungen, die durch die Einleitung von Schmutzwässern in die Flüsse entstehen können. Der Gehalt verunreinigter Flüsse an gelösten Gasen (Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Ammoniak) wird durch die Selbstreinigung allmählich auf die Norm zurückgeführt. Die Verminderung des Gehaltes an gelösten organischen — fäulnissfähigen — Substanzen, die den Flüssen durch die Abwässer zugeführt werden, ist im Grossen und Ganzen sehr gering. Ebensowenig ist bezüglich der in Lösung befindlichen anorganischen Stoffe auf eine Selbstreinigung der Flüsse zu rechnen. Ueber das Verhalten der den

Flüssen zugeführten Bakterien hat Verf. im Verein mit Lossen neue Untersuchungen, und zwar am Rhein, angestellt, da die Resultate der bisher vorliegenden Arbeiten über diesen Gegenstand sehr wenig in Uebereinstimmung mit einander sich befinden, und gegen ihre Methodik gewichtige Bedenken bestehen. Die Untersuchungsmethode muss nach Ansicht des Verf. folgende Anforderungen erfüllen: 1. Die Untersuchung ist bei niederen Wasserständen und bei trockenem Wetter vorzunehmen. 2. Man muss den mittleren Keimgehalt des Flussquerschnitts zu einer bestimmten Zeit zu erhalten trachten. Hierzu dient folgendes Verfahren: Es werden 3 sterilisirte Flaschen von je $^1/_2$ Liter Inhalt beim Uebersetzen über den Fluss mittels eines kupfernen Schöpfgefässes, das ca. 40 ccm enthält, mit dem Flusswasser gefüllt, und zwar so, dass auf je ein Drittel des Querschnittes eine Flasche kommt. Von jeder Flasche werden 1 bis 2 Gelatineplatten zur Zählung der Keime gegossen. 3. Diese Untersuchung des Querschnittes muss an einem und demselben Tage möglichst oft wiederholt werden, um den zeitlichen Schwankungen im Bakteriengehalte Rechnung zu tragen. 4. Bei Vergleichung zweier von einander entfernter Querschnitte muss die Zeit berücksichtigt werden, die das Flusswasser braucht, um von dem einen zu dem anderen Punkte zu gelangen. 5. Die Zählplatten sind sofort nach der Entnahme der Proben anzufertigen. — An der Hand dieses Programms hat Verf. mit Lossen den Rhein auf verschiedenen Strecken seines Laufes untersucht. Auf der Strecke zwischen Köln und Düsseldorf war eine bakteriologische Selbstreinigung des Stromes nicht zu konstatiren. Die hierauf beim Bodensee ausgeführten Versuche ergaben, dass der Rhein den See viel ärmer an Bakterien verlässt, als er in ihn eintritt, der See also als Absatzbecken für die Bakterien zu betrachten ist. Die Untersuchung auf der 80 km langen Strecke von Mainz bis Oberlahnstein ergab, dass eine langsame Reinigung des Stromes von den Bakterien, die ihm oberhalb Niederwalluf zugeführt werden (Schmutzwässer von Mainz, Frankfurt und Wiesbaden) stattfindet. — Verf. kommt zu dem Schlussergebnisse, dass die Möglichkeit einer Selbstreinigung der Flüsse in engen Grenzen liegt; sie lässt sich im Wesentlichen — wenn man von den Veränderungen des Gasgehaltes als praktisch wenig bedeutsam absieht — ableiten aus den Wirkungen der Sedimentirung auf die suspendirten leblosen und lebenden Bestandtheile des Flusswassers.

Bei der weiteren Untersuchung der Frage nach dem erforderlichen Grade der Verdünnung der Schmutzwässer — von Manchen wird bekanntlich eine 15-fache Verdünnung für genügend erklärt — kommt Verf. an der Hand selbstentwickelter Formeln zu dem Schlusse: „In der Praxis wird man nicht zögern, für die Einleitung von Abwässern in einen Fluss, der sie nur 15-mal verdünnt, die Erlaubniss stets zu versagen, wenn der Fluss noch einen längeren Weg zu machen hat, ehe er von einem grösseren Gewässer unschädlich gemacht wird. Wenn die Strecke aber nur kurz ist, wird die Erlaubniss am ehesten noch gegeben werden können, sobald die Stromgeschwindigkeit eine grosse ist.“ In sehr langsam fliessenden Strömen ist die Einleitung von Kanalwässern bei 100-facher Verdünnung wegen der vorauszusetzenden starken Verschlammung des Flussbettes zu widerrathen, in schnell fliessende Strömen ist sie dann zu verbieten, wenn das Flusswasser unterhalb zur Wasserversorgung gebraucht wird, ausgenommen den Fall, dass der Flusslauf auf der in Betracht kommenden Strecke nachweislich den grössten Theil seiner Bakterien verliert. Bei einer 1000-fachen Verdünnung des Schmutzwassers erfahren weder die suspendirten noch die gelösten Substanzen des Flusswassers eine analytisch nachweisbare Vermehrung; letztere beschränkt sich lediglich auf die Bakterien, und zwar in mässige

Weise. Da der Rhein nun alle Abwässer, die ihm zugeführt werden, mindestens 1000-fach verdünnt, so besteht keine Gefahr der Verschmutzung dieses Stromes, selbst wenn alle bestehenden Kanalisationsprojekte (Strassburg, Karlsruhe, Mannheim, Worms, Köln u. a.) zur Ausführung gelangen. *C. A. Neufeld.*

H. Dirksen und Oskar Spitta: Die Veränderungen des Spreewassers auf seinem Laufe durch Berlin in bakteriologischer und chemischer Hinsicht. — Arch. Hyg. 1899, 35, 83—134.

Da die Spree in Berlin, soweit dies technisch möglich ist, von den städtischen Abgängen frei erhalten wird, und da die Beschaffenheit ihres Wassers seit 15 Jahren chemisch und bakteriologisch näher verfolgt wurde, so eignen sich die Verhältnisse dort vorzüglich zur Lösung der hygienisch sehr wichtigen Frage, ob es im Bereich der Möglichkeit liegt, die Reinheit eines Flusses zu erhalten, wenn man, den geltenden sanitären Anschauungen gemäss, jede Verunreinigung durch städtische Abgangswässer fernzuhalten sucht. Zur Erforschung, inwieweit die Entwicklung der Stadt und ihrer Entwässerungsverhältnisse auf die Beschaffenheit des Flusslaufes eingewirkt haben, wurden von den Verff. die von anderer Seite in früheren Jahren vorgenommenen bakteriologischen und chemischen Spreewasseruntersuchungen wieder aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der vorliegenden Arbeit niedergelegt, wobei zunächst einer sehr eingehenden Beschreibung der Bodengestaltung Berlins und seiner Abwasserverhältnisse im ersten Theil ein breiter Raum gewidmet ist; weiterhin wird in demselben in bakteriologischer Beziehung untersucht, welche besonderen Umstände die Hauptschuld an der Verunreinigung der Wasserläufe tragen. Der zweite Theil behandelt die chemische Untersuchung; diese hatte folgende Fragen zu beantworten: Erfahren die chemischen Bestandtheile des Spreewassers auf seinem Laufe durch Berlin eine Zunahme, bezw. treten neue chemische Stoffe auf? Hat sich die Quantität der vom Flusse mitgeschleppten chemischen Stoffe innerhalb der letzten zehn Jahre (1886—1896) geändert? Verdanken die gefundenen chemischen Werthe ihre Existenz irgend welchen erkennbaren äusseren Einflüssen? Als Ergebniss der bakteriologischen und chemischen Untersuchungen, deren Befunde aus den beigegebenen reichhaltigen Tabellen ersichtlich sind, gelangen Verff. zu folgenden Resultaten: Der Keimgehalt des Spreewassers, sein Gehalt an Trockensubstanz, suspendirten Bestandtheilen und organischer Substanz wächst im Laufe des Flusses durch die Stadt an. Die höchsten Werthe liegen im Allgemeinen an der Eberts-, Marschall- und Moltkebrücke. Eine entsprechende Zunahme des Chlor- und Kalkgehaltes ist nicht zu konstatiren. Die absolute Menge der mitgeführten Keime und der chemischen Bestandtheile hat sich — im Vergleich mit den Untersuchungen aus dem Jahre 1886 — nicht vermindert, sie ist theilweise sogar grösser als früher. Erkennbar beeinflusst werden die Mengenverhältnisse der Bakterien und der chemischen Stoffe nur durch die Veränderungen in der Flusswassermenge (Pegelstand). Bei den Bakterien lässt sich ausserdem noch der Einfluss der Winterkälte erkennen. — Die Thatsache, dass sich ein Anwachsen der Chlorwerthe und des Kalkgehaltes nicht konstatiren lässt, ist ein Beleg dafür, dass die Zumischung von dem doch meist stark kalkhaltigen Kanal- bezw. Rieselwasser hier keine Rolle spielen kann. Man kann also den städtischen Abwässern die Schuld an der Verunreinigung der Spree nicht zuschieben. Es kommen mithin von der Kanalisation unabhängige lokale Verhältnisse für dieselbe in Betracht; diese sind, wie Verff. ausführlich darlegen, fraglos zu suchen in dem Schiffsverkehr und in dem gewaltigen

Lösch- und Ladeverkehr, der sich zwischen der Kronprinzen- und der Moltkebrücke abspielt. Jedenfalls geht aus den Untersuchungen der Verff. mit Sicherheit hervor, dass trotz des Ausschlusses der Abwässer Berlins von der Spree und trotz der Verbesserung ihrer Zuflüsse dieser Fluss eine Verbesserung seiner Beschaffenheit weder in bakteriologischer noch in chemischer Hinsicht bis jetzt aufzuweisen hat. Gehört die Spree auch nicht gerade zu den widerlich verunreinigten Flüssen, so ist sie doch, ihrer Beschaffenheit nach, nicht nur zur Wasserversorgung, sondern auch zu manchen Nutzzwecken, z. B. zum Baden, fast untauglich geworden. *C. A. Neufeld.*

Bechhold: Untersuchungen an dem Klärbeckenschlamm zu Frankfurt a. M. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 849–855.

In den Abwässern einer Stadt müssen sich fast sämmtliche Fette und fettartigen Stoffe (Seife, Speisereste) wiederfinden, soweit sie nicht bei ihrem Verbrauch eine tiefgehende chemische Veränderung erfahren haben. Sie müssen sich fast vollständig im Klärbeckenschlamm wiederfinden; diesen hat Verf. daher zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und gelangt zu interessanten Resultaten über die Aufzehrung der Fette durch Mikroorganismen. Extrahirt man den getrockneten Schlamm mit Aether oder Petroläther, so erhält man im Winter und Frühjahr ein braungefärbtes, im Sommer und Herbst ein meist durch Chlorophyll dunkelgrünes, etwas übelriechendes festes Fett mit einem Schmelzpunkt von etwa 62,5°. Dasselbe ist leicht und grösstentheils verseifbar und besteht aus einem Gemisch von Fetten, freien Fettsäuren und Verunreinigungen. Unter „Fett" versteht Verf. im Folgenden stets die Gesammtheit der durch Aether bezw. Petroläther extrahirbaren Bestandtheile. Der Fettgehalt des Schlammes ist natürlich grossen Zufälligkeiten und Schwankungen unterworfen. Zur Bestimmung wurde der Schlamm durch Filtration von etwa überstehendem Wasser befreit, die feuchte Masse dann bei mässiger Wärme (40—50°) getrocknet und lufttrocken gewogen. In den Fällen, wo Zusatz von Schwefelsäure erfolgte, wurde die abgemessene oder überschüssige Schwefelsäuremenge in starker Wasserverdünnung dem Schlamm zugesetzt und etwa einen Tag dabei belassen. Dann wurde der Schlamm so lange mit Wasser ausgewaschen, als das Filtrat noch auf Lakmus reagirte; der Filterrückstand wurde in der vorigen Weise getrocknet. Die Extraktion geschah mit Aether, Petroläther oder Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat. Das Extrakt wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen: Der Klärbeckenschlamm (in Frankfurt a. M.) enthält ein leicht verseifbares Gemisch von Fetten und freien Fettsäuren; ein Theil der letzteren ist an Basen gebunden. Abgelagerte Schlammproben aus dem Schlammbecken wiesen einen Fettgehalt von 2,27 % auf, von denen 27,8 % an Basen gebundene Fettsäuren waren. Der frische, den Kammern entnommene Schlamm zeigt einen Gesammtfettgehalt (einschl. gebundener Fettsäuren), der je nach der Entnahmestelle und der Zeit der Entnahme 3,38 bis 26,79 % beträgt. Der an der Wasseroberfläche der Kammern flottirende Schaum enthält bis 80,29 % Fett (einschl. gebundener Fettsäuren). Die grösste Menge des von den Sielwässern mitgeführten Fettes setzt sich von der Mitte bis zum Ende der Klärkammer nieder, während der Schlamm der Einlaufgallerie einen relativ geringen Fettgehalt aufweist. Unter Zugrundlegung der Probeergebnisse von Mai bis Juli 1893 wurden im Jahre 1893 etwa 698476 kg Fett von den Frankfurter Sielwässern weggeschwemmt; das ergiebt auf den Kopf der Bevölkerung etwa 3,58 kg pro Jahr (aus Seife, unverdautem Fett, Spülicht u. s. w.). Die

an Basen gebundenen Fettsäuren werden successive und erst bei Zusatz grösserer Säuremengen (35 bis 50 Gewichtsprocent) vollständig frei. Die zugesetzte Schwefelsäure verbindet sich zunächst mit den nicht an Fettsäuren gebundenen Basen, wahrscheinlich zunächst an Calcium-, dann an Aluminiumhydroxyd und Eisenhydroxydul, und erst bei Zusatz grösserer Mengen werden die Fettsäuren freigemacht. Das Eisen ist in dem Schlamm fast ausschliesslich als Oxydul enthalten. Die Reduktionsvorgänge, verbunden mit dem Nachweis von Schwefel in dem extrahirten Fett weisen insbesondere auf die Thätigkeit der Mikroorganismen bei der Cellulosegährung hin. Das in dem Klärbeckenschlamm aufgehäufte Fett wird binnen wenigen Monaten bis auf einen kleinen Bruchtheil durch die Thätigkeit der Mikroorganismen vernichtet (wahrscheinlich zu Kohlensäure oxydirt), und zwar findet diese Aufzehrung vollständiger im Dunkeln und bei Sommertemperatur als im Hellen und bei Wintertemperatur statt. Libbertz fand in dem den Klärbecken aus den Sielen zufliessenden Abwasser etwa 3 Millionen entwicklungsfähiger Keime. *C. A. Neufeld.*

B. Kohlmann: Ueber die Reinigung der städtischen Abwässer vermittelst Kalk. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 224—227.

Bei der Bedeutung der Kalkreinigungsmethode für Abwässer hat Verf. die derselben anhaftenden Mängel sowie deren Beseitigung zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Er verwandte zu letzteren ein städtisches Abfallwasser, das im Liter 900 mg gelöste unorganische Substanzen, 200 mg gelöste organische Substanzen, 130 mg ungelöste (schwebende) unorganische Substanzen, 290 mg ungelöste (schwebende) organische Substanzen, also im Ganzen 1520 mg feste Stoffe enthielt. Nach der bisherigen Anschauung besteht die Wirkung des Kalkes auf die Sielwässer darin, dass der Kalk durch die im Wasser vorhandene Kohlensäure in Karbonat übergeführt werde, und letzteres beim Ausfallen die suspendirten Schmutzstoffe mit niederreisse. Dieser Auffassung tritt Verf. auf Grund folgenden Versuches entgegen: Das erwähnte Sielwasser wurde mit frisch bereitetem Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt (Phenolphtaleïn), hierbei wurden für 1 cbm Sielwasser 132 g Calciumoxyd verbraucht. Wurde jetzt filtrirt und dem Filtrate abermals Kalkwasser zugesetzt, so erfolgte ein neuer Niederschlag, und es war nöthig, pro 1 cbm Sielwasser 462 g Kalk zuzusetzen, bis alles ausgefällt war. Verf. kam daher auf den Gedanken, dass die erste alkalische Reaktion gar nicht vom Kalk sondern vom Alkali herrühren müsse. Die Bestätigung dieser Ansicht will er in der Thatsache erblicken, dass 10 ccm einer mit 5 ccm starkem Kalkwasser versetzten 0,2 %-igen Kochsalzlösung beim Einleiten von Kohlensäure nicht die geringste Trübung von Kalkkarbonat zeigten. Verf. folgert daraus, dass die alkalische Reaktion eines ungenügend gekalkten Sielwassers nicht vom Ueberschuss an Kalk, sondern von dem durch den Kalk frei gewordenen Alkali herrühre, und dass ferner die fällende Wirkung des Kalkes auf die Bestandtheile der Sielwässer erst dann eintrete, wenn sämmtliche vorhandenen Alkaliverbindungen in Calciumverbindungen übergegangen seien.

Um der weiteren Behauptung entgegenzutreten, dass ein etwaiger Kalküberschuss die gefällten organischen Stoffe zum Theil wieder löse und dadurch das Wasser wieder verschlechtere, hat Verf. Sielwasser mit verschiedenen Mengen Kalkwasser versetzt und in den Filtraten die darin gelösten organischen und anorganischen Stoffe bestimmt. Es ergab sich, dass durch steigenden Kalkzusatz nicht nur die Menge der unorganischen, sondern auch die der organischen gefällten Stoffe erheblich steigt und zwar stärker als in arithmetrischer Progression.

Verf. bespricht dann die Ausführbarkeit des von ihm empfohlenen Verfahrens (Forschungsber. 1896, 3, 183), der Verwendung von Kalkwasser statt Kalkmilch. Demnach wären für eine Stadt von 100000 Einwohnern, die täglich 10000 cbm Sielwässer erzeugt, zur Reinigung 3500 cbm Kalkwasser erforderlich. Die Bedenken über diesen enormen Wasserverbrauch sind aber gegenstandslos, weil nur das erste Mal zur Einleitung des Verfahrens 3500 cbm gebraucht werden, von da ab wird das gereinigte Sielwasser zur Herstellung von Kalkwasser benutzt. Auch die Kosten sind nicht übermässig; bei 10000 cbm Sielwässer berechnen sich pro Tag etwa 140 Mark für Kalk. Zum Schluss berührt Verf. noch die Bakterienfrage und weist darauf hin, dass das Vorhandensein von pathogenen Bakterien in Sielwässern wegen der Ueberzahl der unschädlichen Bakterien keine besonderen Gefahren in sich birgt. Man soll daher an ein Reinigungsverfahren keine schwereren Bedingungen stellen, als unbedingt nöthig sind. *C. A. Neufeld.*

H. Herzfeld: Ueber die Reinigung der städtischen Abfallwässer vermittelst Kalk. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 308.

Verf. wendet sich gegen die in der vorstehenden Arbeit von Kohlmann ausgesprochene Annahme, dass der dem Sielwasser in Form von Kalkwasser zugefügte Kalk zunächst die vorhandenen Alkaliverbindungen zersetze und dadurch Alkali frei mache. Der von Kohlmann angeführte Versuch des Einleitens von Kohlensäure in 0,2%-ige Kochsalzlösung, die mit starkem Kalkwasser versetzt war, steht mit allen Erfahrungen in Widerspruch. Verf. hat den Gegenversuch angestellt und beim Einleiten von Kohlensäure in das angegebene Gemisch eine Trübung von Calciumkarbonat erhalten. Wenn Kohlmann keine Trübung erhielt, so hat er nach Ansicht des Verf. einen zu starken Kohlensäurestrom angewendet, der das Calciumkarbonat sofort in Bikarbonat verwandelt hat. Hiermit sind natürlich auch die von Kohlmann an die Versuche geknüpften theoretischen Betrachtungen hinfällig. *C. A. Neufeld.*

Gebek: Die Reinigung von städtischen Abwässern durch das Ferozon-Polarit-Verfahren. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 354—359.

Verf. hat im Auftrage der Stadt Cottbus das von der Internationalen Reinigungsgesellschaft in London mit viel Reklame angepriesene Ferozon-Polaritverfahren einer genauen Prüfung unterzogen und einige Anlagen an Ort und Stelle besichtigt. Zunächst wurden Proben der beiden Stoffe „Ferozon“ und „Polarit“, über deren Wirkungen von der genannten Gesellschaft viele Unrichtigkeiten verbreitet werden, vom Verf. untersucht. Demnach stellt das sogenannte Ferozon nichts anderes dar, als technische schwefelsaure Thonerde mit einem geringen Gehalt an schwefelsaurem Eisen oder umgekehrt; ausserdem sind ca. 15% Sand und erdige Bestandtheile vorhanden. Der Stoff „Polarit“ zeigte in 2 Analysen folgende Bestandtheile:

	I	II		I	II
Eisenoxyd	57,6%	67,0%	Glühverlust	1,9%	4,2%
Kohlensaure Magnesia	11,3 -	4,8 -	In Salzsäure unlöslich	27,6 -	18,3 -
Kohlensaurer Kalk .	3,4 -	6,1 -			

Nach dieser Zusammensetzung, sowie nach der äusseren Beschaffenheit kann e sich nur um Eisenkarbonate irgend welcher Art oder um Kohleneisenstein oder „Black band“ handeln.

Das günstige Urtheil J. H. Vogel's über das Verfahren kann Verf. auf Grun seiner Beobachtungen nicht bestätigen. Verf. besichtigte die Anlagen in Huddersfiel und in Royton. Dieselben sind so angelegt, dass den roh entschlammten Wässer

Ferozonlösung zugesetzt wird, worauf sie der Ruhe überlassen werden. In ca. 1 Stunde erfolgt dann das Niedersinken der suspendirten Stoffe und die wesentlichste Klärung. Der zu Boden gefallene Schlamm wird in üblicher Weise unter Kalkzusatz entwässert und in Kuchen gepresst. Hierbei verschwindet das Ammoniak durch den Kalkzusatz fast ganz, und der Gesammtstickstoff wird erheblich gemindert, wodurch der Werth der Schlammkuchen als Düngemittel ein sehr zweifelhafter wird. Die entschlammten und jetzt schon ziemlich klaren Wässer der Ferozonkammern werden in die Polaritkammern abgelassen, wo sie geklärt und filtrirt werden. Die vom Verf. an Ort und Stelle vorgenommenen Prüfungen hatten folgendes Resultat: Sämmtliche Wässer, die rohe Spüljauche, die durch Ferozon gereinigten und durch Polarit geklärten Abwässer zeigten starke Ammoniakreaktion, dagegen keine Spur von Salpetersäure und salpetriger Säure. Die Anzahl der Keime pro Kubikcentimeter betrug beim filtrierten Wasser in Huddersfield 10000, in Royton 25000. Die rohen Stadtwässer rochen nach mehrwöchentlichem Stehen kaum merkbar, entwickelten jedoch beim Erhitzen und Kochen starken Kloakengeruch. Ebenso verhielten sich die „ferozonisirten" Wässer, wenn auch der Kloakengeruch nicht so intensiv war, während die „polarisirten" Wässer kaum noch rochen. Während die gereinigten und geklärten Wässer bei der Entnahme klar waren, zeigten die Proben nach ihrer Ankunft beim Verf. Ausscheidungen in grösserer oder geringerer Menge. Die Analysen ergaben nachstehende Zahlen.

Es sind enthalten in 1 Liter:

Bestandtheile	Rohe Stadtjauche		Durch Ferozon gereinigte Wässer		Durch Polarit geklärte Wässer	
	Huddersfield mg	Royton mg	Huddersfield mg	Royton mg	Huddersfield mg	Royton mg
Suspendirte Bestandtheile	512	980	34	84	25	0
Hiervon organisch	266	760	28	32	10	0
Gelöste feste Stoffe	948	726	780	650	630	604
Davon:						
Organische Substanzen	222	232	160	130	82	124
Organischer Stickstoff	3,4	3,9	1,6	3,4	1,4	3,5
Ammoniak	12,3	47,8	12,0	38,0	11,1	36,0
Salpetersäure und salpetrige Säure	0	0	0	0	0	0

Der geringere Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen in den Abwässern von Huddersfield hat seine Ursache darin, dass hier die Haushaltungswässer durch die Industriewässer eine starke Verdünnung erfahren.

Nach Allem hat das Reinigungsverfahren ein besonders glänzendes Ergebniss nicht geliefert. Auch andere Verfahren leisten mindestens dasselbe. Eine Oxydation des Stickstoffs ist in keinem Falle eingetreten. Die wesentliche Reinigung leistet das Ferozon, also schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisen — dies ist in Deutschland längst bekannt und eingeführt —, das Polarit dient lediglich dem Zwecke der Filtration. *C. A. Neufeld.*

Schumburg: Untersuchungen über die bei Gross-Lichterfelde errichtete Schweder'sche Kläranlage (System Müller-Dibdin). — Viertelj. ger. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1899, [3] 17, 136—177.

Die festen organischen Stoffe der Abwässer werden im Schlammfang und im Faulraum als Sink- und Schwimmstoffe zurückgelassen und unterliegen hier theilweise

der Lösung. Bei der im Faulraume stattfindenden Lösung der organischen Stoffe ist eine Mitwirkung der Luft erwünscht. In den Koksfiltern verwandeln sich die bei der Fäulniss entstehenden Produkte unter dem Einflusse reichlicher Luftzufuhr, so der Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure, das Ammoniak in salpetrige und Salpetersäure u. s. w.; nach Ansicht des Verf. sollen sich die so gebildeten Säuren mit dem Kalkgehalte des Kieses und des Koksgruses vereinigen. Alle noch nicht gelösten feinsten Schwebestoffe werden im Koksfilter zurückgehalten, und es resultirt krystallklares Abwasser. Die einzelnen Abtheilungen der Anlage entsprechen sonach den ihnen von dem Erbauer beigelegten Funktionen, nur der Lüftungsschacht hat eine geringe oxydirende Kraft. Die Oxydationsräume (Koksfilter) haben ihre Wirkung nach etwa 2 Stunden beendet. Die Bakterienzahl der geklärten Wässer ist noch immer eine hohe, bis 400000 im ccm; falls man eine Herabminderung derselben wünscht, empfehlen sich Klärbecken mit Ueberfall und Algen-Einsaat oder Berieselungen; Filteranlagen haben sich zur Entkeimung hier nicht bewährt. Ein besonderer Vortheil der Anlage sind die minimalen Betriebskosten. Eine Verzehrung des Schlammes bis zur Mineralisirung war in der Anlage nicht eingetreten. Wie dieselbe bei Frost arbeitet, konnte noch nicht festgestellt werden. Die Leistungsfähigkeit der Anlage hinsichtlich der zur Verarbeitung gelangten Abwässermengen wird entschieden überschätzt. *C. A. Neufeld.*

Ferdinand Hueppe: Zur Kenntniss der Abwässer von Zuckerfabriken. — Arch. Hyg. 1899, **35**, 19—39.

Verf. beschreibt einen Fall der Verunreinigung eines Wasserlaufes durch die Abwässer einer Zuckerfabrik, deren Einzelheiten und Wirkungen er in bakteriologischer, mikroskopischer und chemischer Hinsicht eingehend studirt hat. Die Abwässer von Zuckerfabriken enthalten reichliche Mengen zersetzungsfähiger, stickstoffhaltiger und stickstofffreier, organischer Stoffe; sie führen reichlich Alkalien, aber auch Pflanzensäuren. Aus beiden Gruppen bilden sich nicht nur normale, neutrale, sondern auch saure pflanzensaure Alkalisalze, ein Umstand, der bei der Klärung mit Kalk oft nicht beachtet wird. Im vorliegenden Falle reagirten die Abwässer der Kläranlage schwach sauer oder neutral, trotz der Anwendung von Kalk, welche doch bei richtigem Zusatz alkalische Reaktion angegeben hätte. Was die chemische Untersuchung anbelangt, so waren die Wässer zur Reaktion mit dem Nessler'schen Reagens nicht genügend farblos. Um sämmtliche wichtigen Stickstoffzahlen zu erhalten, wurde folgendermaassen verfahren: Zuerst wurde eine bestimmte Menge sedimentfreien Wassers in einem ammoniakfreien Raum bis zur deutlichen alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Ein Ueberschuss an Alkali wurde jedoch vermieden, um nicht das durch Zersetzung organischer Substanzen aufgeschlossene Ammoniak als anorganischen Stickstoff mitzurechnen. Aus der Lösung wurde ein Theil abdestillirt und mit Schwefelsäure aufgefangen; man erhielt so den anorganischen Stickstoff der Ammoniumverbindungen. Ein Theil des Wassers wurde zur Bindung des Ammoniaks mit Schwefelsäure versetzt und auf ein kleineres Volumen eingedampft, dann quantitativ in den Kjeldahl-Kolben gebracht, das überschüssige Wasser verdampft und dann mit einigen ccm koncentrirter Schwefelsäure eine Stunde erhitzt. Nach Zerstörung aller organischer Verbindungen erscheint die Lösung jetzt farblos, nöthigenfalls werden noch einige Körnchen Permanganat zugesetzt. Auf diese Weise erhält man den Gesammt-Stickstoff. Die Wässer enthielten keine salpetrige Säure und nur Spuren von Salpetersäure. Die chemischen Ermittelungen ergaben, dass die Abwässer

der Zuckerfabrik die Kläranlage in ausserordentlich wenig gereinigtem Zustande verliessen. Zunächst war Kalk als Klärmittel in ganz ungenügender Weise vorhanden. Der Kalk hatte aber auch in Form von Kalkmilch als Desinfektionsmittel ebenso ungenügend eingewirkt, wie sich aus dem Gehalte des ablaufenden Wassers an 160500 Keimen ergiebt. Die in dem als Klärbecken dienenden Teiche stattfindende ganz geringfügige Reinigung gab sich vorwiegend als Abscheidung von Kalk und Herabsetzung der Härte zu erkennen. Die anderen Stoffe sind nur ganz geringfügig betroffen, zeigen sogar, wie Eisen, wohl infolge der biologischen Umsetzungen, zum Theil eine Vermehrung. Infolge der Kohlensäurebildung bei den biologischen Processen konnte sich wieder ein Theil des niedergeschlagenen Calciumkarbonates zu doppeltkohlensaurem Kalke lösen, weshalb weiter unten wieder eine Zunahme der Erdalkalien und damit der Härte des Bachwassers auftrat. Durch die bakterielle Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen wird schliesslich Ammoniak gebildet, während der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird. Diese beiden Körper können sich zu Ammoniumsulfid verbinden. Andrerseits kann Schwefelwasserstoff mit den Eisenverbindungen Schwefeleisen bilden. Der abgespaltene Schwefelwasserstoff oder der durch die Pflanzensäuren aus dem Schwefeleisen wieder freigemachte Schwefelwasserstoff dient anderen Mikroorganismen, unter denen speciell nachgewiesen wurden unter den Spaltalgen Ulothrix, unter den höheren Bakterienformen in grösserer Masse Beggiatoa alba und Spirillenformen, zur Nahrung, und zwar wahrscheinlich zur Unterhaltung der Athmung derselben unter Verhältnissen, wo absorbirter Luftsauerstoff nicht zu Gebote steht. Durch das Protoplasma wird in diesen Organismen der Schwefelwasserstoff zu Schwefel und dieser weiter zu Schwefelsäure oxydirt; diese Oxydation erklärt die Möglichkeit der vom Verf. beobachteten Entwicklung nicht nur chlorophyllfreier, sondern selbst chlorophyllhaltiger Pflanzen wie Ulothrix, unter Verhältnissen, unter denen absorbirter Sauerstoff vollständig ausgeschlossen ist.

Durch die starke Verunreinigung des Baches war der Besitzer einer unterhalb der Zuckerfabrik an demselben gelegenen Mühle in seinem Erwerbe beträchtlich geschädigt. Die gewaltige Menge organischer Substanzen des noch dazu kohlensäurereichen und schwefelwasserstoffhaltigen Wassers bewirkten eine vollständige Vernichtung der Fischzucht. Die bisher betriebene Eisgewinnung musste eingestellt werden, weil das Eis im Durchschnitt 92729 Kolonien pro 1 ccm des daraus gewonnenen Wassers mit vier Arten ergab und daher für nicht geeignet zum menschlichen Genusse erklärt werden musste. Ferner war der Betrieb der Mühle unmöglich geworden. Beim Zerstäuben des Wassers durch das Mühlrad wurde der Geruch nach Schwefelwasserstoff (als Folge biologischer Zersetzung) so stark und die Ausbreitung des Gases so intensiv, dass das Mehl den Geruch annahm, und daher der Betrieb eingestellt werden musste. Verf. gelangt auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schluss, dass die bisher vorwiegend gebräuchliche Klärung der Abwässer der Zuckerfabriken mit Kalkmilch als eine ganz ungenügende bezeichnet werden muss und keine Lösung der Frage darstellt. Die Mitanwendung von Metallsalzen neben der Kalkmilch, welche aus chemischen Gründen angerathen wurde, verbessert das Resultat in Bezug auf die Klärung gar nicht, verschlechtert es jedoch in Bezug auf die Desinfektionswirkung. Das einzige Verfahren, welches zur Zeit etwas leistet, ist die Rieselung; diese bietet aber auch keine vollständige Lösung. Es ist in hohem Grade wünschenswerth, die Frage der Klärung der unangenehmen Zuckerfabrikabwässer systematisch in Angriff zu nehmen, zumal in der Klärung der städtischen Abwässer durch die biologisch-

sedimentirenden Verfahren und das Kohlebreiverfahren entschiedene Fortschritte zu verzeichnen sind. *C. A. Neufeld.*

Saare: Verwerthung bezw. Beseitigung von Brennereiabwässern. — Zeitschr. Spiritus-Ind. 1898, **21**, 249, 250.

Gebrauchsgegenstände.

Gummiwaaren.

R. Henriques: Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaaren. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 802—804.

Verf. giebt verschiedene Verbesserungen seiner früher (Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1592 und 1625; 1893, **17**, 707; 1894 **18**, 411 und 905) angegebenen Untersuchungsmethoden bekannt.

1. Bestimmung des Gesammtschwefels und der Metalle. Ein halbrundes, äusserlich unglasirtes Porzellanschmelzschälchen von 6 cm Durchmesser und 30 ccm Inhalt wird zu $^1/_3$ mit reiner koncentrirter Salpetersäure beschickt; auf dem Wasserbade wird 1 g der fein geraspelten Durchschnittsprobe in ganz kleinen Mengen unter Bedeckung eingetragen, derart, dass die Reaktion unter Entwickelung rother Dämpfe immer im Gange bleibt, ohne zu stürmisch zu werden. Wenn alles eingetragen und ein Spritzen nicht mehr zu befürchten ist, wird das Uhrglas abgenommen, mit einigen Schnitzelchen Filtrirpapier, die man dann in die Säure fallen lässt, abgewischt, der Schaleninhalt zum dicken Syrup verdampft, nochmals 20 ccm Salpetersäure zugesetzt und diese wieder möglichst verjagt. Dann wird der Rückstand in der Wärme mit einem Soda-Salpeter-Gemisch (5 : 3) zu einer anscheinend trockenen Masse sorgfältig verrührt (etwa 5 g) und nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung über ganz kleiner Flamme vorsichtig geschmolzen, wobei das Schälchen mit einem zweiten überdeckt wird. Das Schmelzen dauert 1 bis $1^1/_2$ Stunden. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit kochendem Wasser behandelt und filtrirt. Ins Filtrat geht der Gesammtschwefel als Alkalisulfat, während auf dem Filter sämmtliche Metalle als Oxyde oder Karbonate bleiben. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Kieselsäure findet sich auch diese im Filtrat. Man säuert dieses alsdann an, dampft zur Trockene, nimmt wie üblich auf, filtrirt die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrat den Schwefel durch Fällung mit Chlorbaryum. Falls in den Kautschukwaaren Quecksilber (Zinnober) vorhanden ist, das bei der Schmelze entweicht, muss dies für sich bestimmt werden, indem nach der Oxydation mit Salpetersäure ohne Schmelze direkt mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt wird.

2. Faktisbestimmung in vulkanisirten Mischungen. Hier behält Verf. das früher angegebene Verfahren (Chem. Ztg. 1892, **16**, 1625; 1894, **18**, 411) mit der Abänderung bei, dass die mit Alkali behandelten Kautschuke nicht auf gewogene Filter filtrirt, sondern auf gewöhnlichen Filtern gesammelt werden, von denen sie sich nach dem Trocknen leicht ohne Verlust trennen lassen, um für sich weiter getrocknet und gewogen zu werden.

3. Bestimmung unverseifbarer Oele in vulkanisirten Mischungen. Ihre Bestimmung schliesst sich an diejenige der in alkoholischer Natronlauge löslichen Faktis an. Nach dem Behandeln mit Alkali wird das Muster im Mörser so lange mit Aether ausgeknetet, als sich dieser noch gelb färbt. Nach dem Abgiessen und Trocknen wird gewogen und der Gewichtsverlust als „unverseifbares Oel“ in Rechnung gesetzt.

Erst in der so vorbereiteten Substanz nimmt man alsdann die Bestimmung der Asche und des gebundenen Schwefels vor, die für die Berechnung des Factisgehaltes noch erforderlich sind.

4. Faktisbestimmung in unvulkanisirten Mischungen. 5 g der Substanz werden mit 25 ccm Benzol eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht und über Nacht stehen gelassen. Dann werden 25 ccm alkoholisches N.-Alkali zugesetzt, 4 Stunden gekocht, Benzol und Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser in eine grössere Schale gebracht, mehrmals damit ausgekocht, der Rückstand bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit neuen Mengen kochenden Wassers durchgeknetet, dann bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und gewogen.

5. Bestimmung unverseifbarer Oele in unvulkanisirten Mischungen. Hierzu kocht man die nach 3. von Faktis und freiem Schwefel befreite und getrocknete Substanz solange mit Aceton aus, als sich dieses noch färbt. Die heissen Acetonauszüge werden in einen Kolben filtrirt, abgedampft, der Rückstand mit wenig Aether aufgenommen und in ein gewogenes Becherglas filtrirt. Nach dem Abdunsten des Aethers und kurzem Trocknen wird gewogen.

6. Bestimmung der Kohlensäure. Diese wird in dem Geissler'schen Apparat (Journ. prakt. Chem. 60, 35) vorgenommen, mit der Abänderung, dass die Substanz im Zersetzungsgefäss an Stelle von Wasser mit dünner Kupfervitriollösung überschichtet wird, um bei etwaiger Anwesenheit von Sulfiden Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Bei unvulkanisirten Mustern wird nach O. Weber (Chem.-Ztg. 1894, 18, 1065) zuerst durch Kochen mit Nitrobenzol der Kautschuk ganz oder zum grössten Theil entfernt und nach dem Auswaschen, Trocknen und Wägen in einem aliquoten Theil der jetzt pulverigen Substanz die Kohlensäure bestimmt. *C. Mai.*

Papier und Gespinnstfasern.

Jehn: Nachweis von Arsenik in Tapeten, Zeugstoffen und dergl. — Apoth.-Ztg. 1899, 14, 280.

Verf. theilt eine ihm seit Jahrzehnten als sehr zuverlässig bekannte, von G. Christel herrührende Methode mit: Man zerschneidet etwas Tapete oder Zeug in kleine Stückchen und erwärmt diese mit verdünnter reiner Salzsäure im Reagensglase, bis der Farbstoff gelöst erscheint. Die abgegossene Flüssigkeit erwärmt man mit einem blanken Kupferstreifen. Ist Arsen vorhanden, so bildet sich auf dem Kupferblech ein grünschwarzer Anflug von Arsenkupfer. Zur Identificirung giebt man das durch Auftupfen mit Filtrirpapier getrocknete Kupferblech in einen trockenen Reagircylinder und erhitzt über der Flamme. Im kälteren Theile des Cylinders setzt sich ein Sublimat von Arseniger Säure an, man befeuchtet mit Salzsäure und lässt einige Blasen Schwefelwasserstoff eintreten, wodurch gelbes Arsensulfür ($As_2 S_3$) gebildet wird. Man kann das Verfahren auch dahin modificiren, dass man das Sublimat mit etwas Silbernitratlösung befeuchtet und dann einen Hauch Ammoniakgas darüber bläst, wodurch Bildung von gelbem arsenigsaurem Silber eintritt, das sich in etwas Ammoniak löst *C. A. Neufeld.*

Wetter: Zur Untersuchung von Tapeten auf Arsenik. — Apoth.-Ztg. 1899, 14, 302.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung von Jehn erinnert Verf. an die von der technischen Kommission seinerzeit gegebene Prüfungsvorschrift, welche gute Erfolge liefert: Ein Streifen der zu untersuchenden Substanz (Tapete, Stoff. etc.) wird mit 10—15 g Ammoniak übergossen, nach ungefähr 5 Minuten mit reiner Salzsäure übersättigt

und dann eine blank gescheuerte Kupfermünze oder ein Kupferblech in die Flüssigkeit gelegt. Nach etwa 5 Minuten zeigt sich eventuell der Niederschag auf dem Kupfer. Spuren von Arsen, die hierbei nicht nachgewiesen werden, haben technisch auch keine schädliche Bedeutung. *C. A. Neufeld.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Deutsches Reich. Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

Auf Grund des § 16 Abs. 4 der Vorschriften betr. die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker ist das Hygienische Institut zu Posen den staatlichen Anstalten zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, an welchen die praktische Ausbildung für Nahrungsmittelchemiker erworben werden kann, gleichgestellt worden.

Haupt-Prüfungs-Kommission für Nahrungsmittelchemiker zu Jena. Laut Ministerial-Verfügung vom 11. Januar d. Js. tritt an der Universität Jena neben der bereits bestehenden Kommission für die Vorprüfung eine solche für die Hauptprüfung von Nahrungsmittelchemikern ins Leben. Es wurden ernannt: Zum Vorsitzenden der Kommission und zum prüfenden Mitgliede für Nahrungsmittel-Gesetzeskunde der Universitätskurator Geh. Staatsrath Dr. Eggeling; zu prüfenden Mitgliedern für Chemie: Prof. Dr. Wolff und Privatdocent Dr. Matthes; für Botanik: Prof. Dr. Stahl.

Fleisch und Fleischwaaren.

Schweiz. Kanton St. Gallen. Kreisschreiben der Sanitätskommission, betr. die Färbung von Wurstwaaren. Vom 13. September 1899. — Sanit.-demogr. Wochbull. d. Schweiz 1899, 617; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 11.

Die Ortsgesundheitskommissionen werden aufgefordert, in den Wurstlokalen Nachschau nach dem Vorhandensein von gefärben Wurstwaaren und von Farbstoffen zu halten und im Betretungsfalle die Betreffenden zu verwarnen, im Wiederholungsfalle aber das Strafverfahren einzuleiten.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Reichsgerichts-Urtheil betr. Verwendung von Fleischkonservierungsmitteln vom 28. März 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1899, 4, 421*—422*.

In einem Falle, in welchem schweflige Säure enthaltendes Meat Preserve zu Fleisch zugesetzt war, um demselben für einen längeren Zeitraum den äusseren Schein der Frische zu geben, äusserte das Reichsgericht u. a., der in der Revision verlangte Nachweis, dass das Hackfleisch, welches den Zusatz erhalten habe, bereits „schlecht" gewesen oder sich bereits „in stofflicher Zersetzung" befunden habe, sei keineswegs erforderlich, wenn auch eine vom ersten Richter unzweifelhaft unterstellte qualitative Verschlechterung eingetreten sein müsse. Objektiv liege eine solche schon in der gesundheitsschädlichen Beschaffenheit des beigemengten Präservesalzes. Treffe das Merkmal des eigentlichen Verdorbenseins zu, so komme § 10² N.M.G. unter Voraussetzung des Nachweises der sonstigen dort aufgestellten Erfordernisse zur Anwendung. Die Thatsache ferner, dass die Angeklagten selbst das mit dem Präservesalz ve sehene Fleisch gegessen hätten, sei für die Strafthat einflusslos. Wenn die Revision weiter di Verwendung von Kühlräumen, Salz oder Salpeter als Konservirungsmittel des Fleisches jene des Präservesalzes gleichstelle, so sei dies verfehlt, weil vorliegend die Frische des Gehack seins des Fleisches diejenige Eigenschaft bilde, welche die Käufer verlangt hätten und zu erwarten berechtigt gewesen seien, und jedes künstlich erzeugte Aussehen von frisch gehacktem Fleische daher den Schein einer besseren Beschaffenheit herstelle, als ihr in Wirklichkeit eigen sei

Sachsen-Weimar. Urtheil des Oberlandesgerichts Jena betr. Verwendung von Fleischkonservierungsmitteln vom 18. April 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1899, 4, 434*.

Das Berufungsurtheil habe festgestellt, dass durch den Genuss gehackten Rindfleisches mit Zusätzen von Schwefligsäureanhydrid in den vorliegenden Procentsätzen nur magenkranke Personen geschädigt werden könnten, sowie dass gehacktes Rindfleisch Magenkranken und Schwachen speciell als Genussmittel verordnet werde. Dadurch sei demselben die Eigenschaft des einer bestimmten Kategorie von Personen dienenden Nahrungs- und Genussmittels gegeben. Zwar sei es nicht ausschliesslich für diesen Personenkreis bestimmt. Aber die Absicht des Gesetzgebers treffe auch diesen Fall. Solle gehacktes Rindfleisch neben seiner Bestimmung für die Allgemeinheit aus gewissen Gründen einem besonderen Personenkreise als besonderes Genussmittel dienen, so handele es sich dabei nicht um vereinzelte Ausnahmefälle, bei welchen auf den individuellen Zustand der Betroffenen keine Rücksicht zu nehmen sei, sondern um eine bestimmte grössere Zahl von Personen, deren Zustand diese Rücksichtnahme gebiete, weil das Gesetz die Gesammtheit der Konsumenten schützen wolle, und die Kategorie z. B. der Magenkranken sich nicht unter die vereinzelten Ausnahmefälle bringen lasse. Danach müsse aber auch, solle dieser Zweck nicht verfehlt werden, der Gesundheitszustand der letzteren den Maassstab für die Schädlichkeit bezw. Unschädlichkeit des in Frage stehenden Fleisches abgeben. Die Rüge der Verletzung des Begriffs der Fahrlässigkeit anlangend, sei festgestellt worden, dass die Beschwerdeführer die Bekanntmachung des Gemeindevorstandes zu Weimar vom 22. Juli 1895, wonach die Beimischung von nur 1 g Schwefeligsäureanhydrid unter 1 kg gehackten Fleisches für zulässig erklärt sei, gekannt und deshalb gewusst hätten, dass solches in grösserer Menge beigemischt gesundheitsschädlich zu wirken geeignet sei. Trotzdem wäre es von ihnen zugelassen worden, dass ihre Gesellen, statt die zulässigen Mengen Anhydrid abzuwiegen, sich auf ihr Augenmaass und ihre Schätzung verlassen hätten, obschon sie sich hätten sagen müssen, dass auf diese Weisse leicht ein Ueberschreiten des zulässigen Maasses durch letztere möglich sei.

Milch und Käse.

Belgien. Königl. Verordnung, betr. Käse. Vom 31. August 1899. — Moniteur belge 1899, 3937; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 26.

Käse im Sinne der Verordnung sind die aus Voll-, Mager- oder Buttermilch mit Lab oder durch Säuerung, ferner die durch Erhitzen gesäuerter Molke gewonnenen Erzeugnisse, mit oder ohne Zusatz von Farbstoff, Salz, Gewürzen und gleichgültig, ob sie gepresst, gegohren oder gekocht sind (Art. 1). Andere Stoffe enthaltende Käse dürfen mit Ausnahme des Roquefortkäse nur verkauft, feilgehalten, im Handelsverkehr aufbewahrt oder befördert werden, wenn eine deutliche Aufschrift die zugesetzten fremden Stoffe angiebt, wie Kartoffel-, Brot-, Oleomargarinekäse (Art. 2). Als schädlich gelten Käse, die 1. aus Milch hergestellt sind, deren Verkauf untersagt ist, 2. mit anderen Mineralstoffen als Salz versetzt, 3. mit antiseptischen Stoffen versetzt sind. Bei der Herstellung oder Zubereitung der Käse darf einer der erwähnten Stoffe oder eine andere der Gesundheit schädliche oder gefährliche Substanz nicht verwandt werden (Art. 3). Gefässe oder Umhüllungen, welche für den Verkauf oder die Lieferung im Gross- oder Halbgrosshandel bestimmte Käse enthalten, müssen Namen oder Firma, Adresse oder wenigstens die Marke des Fabrikanten oder Verkäufers tragen (Art. 4).

Wein.

Spanien. Königl. Verordnung, betr. Abänderung der Bestimmungen über die Weinverschnittlager. Vom 4. April 1899. — Deutsches Handelsarch. 1899, 1, 465; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 914.

Die Mindestmenge spanischen Weines, der für die Mischungen in den durch das Gesetz vom 14. Juli 1894 zugelassenen besonderen Lagern zu verwenden ist, beträgt 50 % von der

Gesammtmenge der Flüssigkeit, doch darf diese nicht zum inneren Verbrauch im Königreich bestimmt werden (Art. 1). Die in den genannten Lagern zum Zwecke der Mischungen vorgenommenen Verrichtungen unterliegen nicht der Kontrolle der Verwaltung. Letztere soll nur verhindern, dass ausländische und mit einheimischen gemischte ausländische Weine zum Verbrauch gelangen, und alle drei Monate Ermittelungen darüber anstellen, ob die eingeführten und für die Mischungen verwertheten Mengen den Anschreibungen entsprechen (Art. 2). Nach dem angezogenen Gesetz von 1894 gestattet die Regierung, in Seeplätzen mit Hafen und Zollamt Specialniederlagen für ausschliesslich zum Verschneiden mit spanischen Weinen für die Ausfuhr bestimmte französische Naturweine zu errichten, sowie die zollfreie Zulassung der genannten Weine, wenn sie in Fässern von mindestens 225 Litern eingeführt werden. Diese Weine sind auf ihre Reinheit vorher zu untersuchen (Art. 1).

Oesterreich. Ministerial-Verordnung, betr. Malzwein. Vom 5. September 1899. — R.G.Bl. 1899, 913; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 1077.

Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten, sowie der Ausschank von Malz- (Malton-) Weinen darf nur unter einer die Beschaffenheit des Getränks kenntlich machenden Bezeichnung stattfinden.

Mineralwässer.

Oesterreich. Böhmen. Statthalterei-Erlass betr. den Verkauf von Mineralwässern vom 10. Mai 1899. — Oesterr. Sanitätswesen 1899, **11**, 280; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 1025—1026.

Die Bezirkshauptmannschaften sollen Aufbewahrung und Verkauf der Mineralwässer bei den Gewerbetreibenden überwachen und darauf achten, dass nicht Flaschen von allzu alter Füllung zum Verkaufe gelangen. Die Mineralwasserhändler sind verpflichtet, jeden verdorbenen Wasserkrug, wenn die Rückstellung gleich nach dem Aufmachen erfolgt, zurückzunehmen und durch gutes Wasser zu ersetzen. Die Bezirksärzte haben sich gelegentlich von der vorwurfsfreien Beschaffenheit der am Lager gehaltenen Mineralwässer durch Stichproben zu überzeugen. *A. Würzburg.*

Litteratur.

Rupp, Gustav, Professor, Laboratoriums-Vorstand der Grossh. Badischen Lebensmittelprüfungsstation der technischen Hochschule in Karlsruhe: Die Untersuchung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Praktisches Handbuch für Chemiker, Medicinalbeamte Pharmaceuten, Verwaltungs- und Justizbehörden etc. Zweite neubearbeitete und vermehrte Auflage. 8°. Mit 122 in den Text gedruckten Abbildungen und vielen Tabellen. Heidelberg, Carl Winter's Universitäts-Buchhandlung 1900. Preis geb. 7,00 Mk.

Dieterich, Dr. Karl, Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich: Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie. Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Unterrichtslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Litteratur, 8°, XVI u. 286 S. Berlin, Verlag von Julius Springer 1900. Preis geb. 7,00 Mk.

Beier, Dr. med. C. in Banske (Kurland): Die Untersuchung unserer wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. No. 116—118 der Medicinischen Bibliothek für praktische Aerzte, 8°, VIII u. 147 S. Leipzig, Druck und Verlag von C. G. Naumann. Preis 1,50 Mk., geb. 2,00 Mk.

Jaensch, Dr. Theodor: Der Zucker in seiner Bedeutung für die Volksernährung. 8°, 106 S. Berlin S.W., Verlag von Paul Parey, Preis 1,00 Mk.

Formánek, J., Ingenieur-Chemiker, K. K. Inspektor an der staatlichen Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Prag: Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Zum Gebrauche bei wissenschaftlichen und gewerblichen Untersuchungen. Gr. 8°, X und 196 Seiten, mit Textfiguren und 58 lithographischen Tafeln. Berlin, Verlag von Julius Springer 1900. Preis geb. 10,00 Mk.

Effront, Dr. Jean, Professor an der neuen Universität in Brüssel, Direktor des Gährungsinstituts daselbst: Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis. Deutsche Uebersetzung von Dr. Max Bücheler, Vorstand des brennereitechnischen Instituts, sowie der Versuchs- und Lehrbrennerei an der Königl. Akademie Weihenstephan in Bayern. I. Band: Die Enzyme der Kohlenhydrate und die Oxydasen. Gr. 8°. Leipzig und Wien, Verlag von Franz Deuticke. Preis 7,00 M.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Preisausschreiben des Verbandes deutscher Essigfabrikanten, betreffend den Nachweis von Essigessenz in verdünntem Zustande und in Gemischen von Gährungsessig mit Essigessenz. — Der Verband deutscher Essigfabrikanten (gez. C. Moskopf) hat am 14. Februar d. J. folgendes Preisausschreiben erlassen:

Da bisher ein sicherer Nachweis der aus den Holzverkohlungsprodukten bereiteten Essigessenz neben Gährungsessig oder in Verdünnung mit Wasser (abgesehen von dem indirekten Nachweis durch den Mangel an Extrakt) nicht gelungen ist, hat der Verband deutscher Essigfabrikanten beschlossen, einen Preis für die Lösung dieser Frage auszusetzen.

I. Gegenstand des Preisausschreibens. Es soll ein Verfahren gefunden werden, mit Hülfe dessen es gelingt, die im Handel befindliche, für Speisezwecke bestimmte Essigessenz, welche aus dem essigsauren Kalk als Abfallprodukt der Holzverkohlung bereitet wird, mit Sicherheit nachzuweisen.

Hervorgehoben sei, dass nicht von roher oder nur wenig gereinigter Essigsäure die Rede ist. Es kommen vielmehr nur die auf dem Genussmittelmarkt befindlichen, gereinigten Essigessenzen, wie z. B. die Frankfurter Essigessenz, die Ch. A. Pasteur's Essigessenz (Max Elb, Dresden), Härtig's Essigessenz, Dr. Fischer's Essigessenz etc., in Frage.

Bedingung ist, dass die Essenz bis zu einer Verdünnung von 1 Proc. Essigsäurehydrat nachweisbar ist, und zwar sowohl in Gemischen mit Gährungsessig (Essigsprit), wie bei der Verdünnung mit Wasser. Im letzten Falle darf aber der Nachweis durch Extraktmangel nicht als Unterscheidungsmerkmal dienen. Unter der angegebenen Minimalmenge von 1 Proc. ist der absolute Gehalt an aus Essigessenz stammender Essigsäure zu verstehen und nicht der Werth, welcher das Verhältniss von Essigsäure, aus Gährungsessig herrührend, zur Essenzsäure ausdrückt.

II. Preisbewerb. Derselbe hat in der Weise zu geschehen, dass die Methode genau anzugeben ist, und dass Proben der zu prüfenden Essige und der in Frage kommenden Reagentien etc. einzusenden sind.

Die Zustellung der Proben und der Methode hat an das Institut für Gährungsgewerbe, Abtheilung für Essigfabrikation, Berlin N., Seestrasse zu erfolgen, und zwar ohne Namennennung des Einsenders, aber unter Signatur eines Stichwortes.

Die Frist für den Preisbewerb läuft mit dem Ende dieses Jahres ab. Die betreffenden Arbeiten müssen bis zum 31. December 1900 eingereicht sein. Später eingesandte Methoden finden keine Berücksichtigung.

An dem Preisbewerb können sich nicht nur Deutsche, sondern auch Ausländer betheiligen. Ganz besonders seien die Herren aus den chemischen Fabriken auf das Preisausschreiben aufmerksam gemacht, da es denselben voraussichtlich vermöge ihrer Kenntnisse auf dem Gebiete der organischen Analyse in erster Linie gelingen dürfte, die gestellte Aufgabe zu lösen.

III. Preisgericht. Die Prüfung der Preisarbeiten unterliegt einem Preisgericht, welches sich zusammensetzt aus dem Vorsteher des Institutes für Gährungsgewerbe zu Berlin, Geh. Reg.-Rath Professor Dr. Delblück, ferner aus einem Herrn aus der Praxis der Alkoholessig-Fabrikation, Herrn E. Sternenberg in Firma Sternenberg & Quincke in Köln-Deutz und dem Vorsteher der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Essigfabrikanten, Herrn Dr. Rothenbach.

IV. Höhe der zuzuerkennenden Preise. Für die Vertheilung der Preise stehen im Ganzen 1000 Mk. zur Verfügung. Diese Summe kann entweder im Ganzen oder in Theilpreisen vergeben werden. Entspricht keine der geprüften Methoden den gestellten Anforderungen, so kann das Preisgericht von einer Preisvertheilung überhaupt absehen. Sollte die Aufgabe nicht ganz gelöst werden, so wird für solche Arbeiten ein Theilpreis gewährt, die werthvolle Anhaltspunkte für die Erkennung von Essigessenz für sich allein oder bei Gegenwart von Gährungsessig geben.

V. Berichterstattung. Das Preisgericht veröffentlicht einen Bericht, in welchem die mit Preisen ausgezeichneten Methoden eingehend unter Angabe der Prüfungsergebnisse beschrieben werden. Die Preisträger sind verpflichtet, dem Preisgericht alle für diesen Bericht erforderlichen Angaben zu machen.

VI. Geschäftsführung. Alle das Preisausschreiben betreffenden Zuschriften sind an den Vorsteher der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Essigfabrikanten, Herrn F. Rothenbach, Berlin N., Seestrasse zu richten.

Nahrungsmittel-Untersuchungsamt für die Provinz Schleswig-Holstein. Bezugnehmend auf unseren Bericht über den Jahresbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen zu Kiel (Diese Zeitschr. 1900, **3**, 71) macht der Vorsteher des obengenannten Untersuchungsamtes darauf aufmerksam, dass das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt die gleiche Selbstständigkeit hat, wie die beiden anderen Institute der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein.

Internationaler Kongress über medicinische Elektrologie und Radiologie.

Auf Veranlassung der französischen Gesellschaft zur Beförderung der Elektrotherapie und Radiologie ist der von ihr einberufene internationale Kongress über medicinische Elektrologie und Radiologie mit dem internationalen Kongress von 1900 in Verbindung gebracht worden.

Das Comite, bestehend aus den Herren Weiss, Präsident; Apostoli und Oudin, Vicepräsidenten; Doumer, Generalsekretär; Moutier, Sekretär; Boisseau du Rocher, Schatzmeister und Bergonié, Bouchacourt, Branly, Larat, Radiguet, Villemin ist damit beauftragt worden, denselben in Ausführung zu bringen.

Der Kongress wird in Paris vom 27. Juli bis zum 1. August 1900 tagen.

Weitere Auskunft ertheilt Prof. E. Doumer, Generalsekretär, Lille, 57, rue Nicolas Leblanc. Beitrittserklärungen sind an Herrn Dr. Moutier, Paris, 11 rue Miromesnil zu send .

Schluss der Redaktion am 18. März 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. April. Heft 4.

Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesyrups für die Bereitung von Nahrungsmitteln.

Von
J. König in Münster i. W.

W. Fresenius und J. Mayrhofer[1]) haben vor Kurzem der vielseitigen Verwendung des Stärkesyrups zur Bereitung von Nahrungsmitteln, sei es mit oder ohne Angabezwang, das Wort geredet, indem sie hervorhoben, dass 1. der Stärkesyrup jetzt viel reiner oder doch so hergestellt werde, dass gegen seine allgemeine Verwendung keine hygienischen Bedenken vorlägen, 2. manche Obstgelées, Marmeladen eine bessere Haltbarkeit zeigen bezw. ein besseres Aussehen beibehalten, wenn sie mit Stärkesyrup als wenn sie mit Rohrzucker zubereitet werden, 3. manche Zuckerwaaren wie Karamellen (Roks-Drops), Bonbons und andere gefüllte Zuckerwaaren behufs Erzielung einer bleibenden Durchsichtigkeit, oder wie die Pralinés, die weichen Schaumwaaren und Fondants behufs Erzielung des zarten Geschmackes und des Zerfliessens auf der Zunge sich ohne Mitverwendung von Stärkesyrup — die besten enthalten bis zu 50 % davon — nicht herstellen lassen. Abweichend von diesen Ausführungen hat die unter dem Vorsitz des Kaiserlichen Gesundheitsamtes tagende Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker für Fruchtsäfte und Gelées folgenden Beschluss[2]) gefasst: „Ein Zusatz von organischen Säuren (Weinsäure, Citronensäure), Stärkezucker, Stärkesyrup, künstlichen Aromastoffen und fremden Farbstoffen zu Fruchtsäften, Gelées, Marmeladen und Pasten, die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart belegt sind, ist unstatthaft. Bei den als „Obstkraut“ bezeichneten Erzeugnissen soll auch ein Zusatz von Rohrzucker deklarirt werden.“

Also ohne „Deklaration“ kann die Verwendung von Stärkesyrup zu diesen Zuckerwaaren etc. nicht zugelassen werden, und fragt es sich, ob solches gegenüber den obigen Ausführungen gerechtfertigt ist. Dass unreiner (nicht technisch reiner) d. h. dextrinhaltiger Stärkezucker für die Weinbereitung nicht zulässig ist wird von keiner Seite für ungerechtfertigt gehalten, weil er eine Erhöhung des Extraktgehaltes im Wein bewirkt, welche zu Täuschungen Veranlassung

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 35—45.

[2]) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln etc. Berlin, Julius Springer, Heft II, S. 108.

geben kann. An die Schädlichkeit des Vergährungserzeugnisses von Stärkezucker glaubt wohl kein Mensch mehr, wie ebenso wenig daran, dass der dextrinreiche oder -haltige Stärkesyrup für die Gesundheit schädliche Stoffe[1]) enthält.

Nichtsdestoweniger muss der Angabezwang des Stärkesyrups bei Verwendung obiger Fruchtsäfte und Zuckerwaaren aus folgenden Gründen gerechtfertigt erscheinen:

1. Wenn nach den neuesten Untersuchungen schon die einzelnen Zuckerarten — 1 g Rohrzucker liefert auch 3866, 1 g wasserfreie Dextrose nur 3692 kal. — sich physiologisch gegen Enzyme etc. verschieden verhalten, so ist dieses um so mehr für den Zucker und das Anhydrid desselben (das Dextrin) anzunehmen. Mögen diese Unterschiede auch nicht gross sein, so verdienen sie doch immerhin berücksichtigt zu werden. Es kommt ferner in Betracht, dass Stärkezucker wie Stärkesyrup im Handel wesentlich billiger sind als Rohrzucker.

2. Stärkezucker wie Stärkesyrup besitzen eine 3—4-mal geringere Süsskraft als Rohrzucker. Wenn die geringere Süssigkeit eines Nahrungsmittels unter Umständen ein Vorzug sein und von dem Verzehrer beliebt werden mag, so wird doch in ebenso vielen anderen Fällen an diesen Waaren gerade die Süssigkeit hochgeschätzt und bevorzugt. Sollte aber der Stärkesyrup wirklich ein Vorzug sein, dann kann der Angabezwang dem Fabrikanten nur Vortheile gewähren.

3. Der Stärkesyrup begünstigt bei den Fruchtsäften die Anwendung einer thunlichst geringen Menge des eigentlich werthvollen Antheiles, nämlich des Fruchtsaftes selbst. Geringe Mengen Stärkesyrup neben Rohrzucker (etwa 5 oder 10 Syrup auf 100 Rohrzucker) verhindern nämlich ein späteres Auskrystallisiren des Rohrzuckers, sie gestatten ein sogenanntes „kaltes Mischen" und sind aus dem Grunde viel im Gebrauch. Dasselbe (das Nichtauskrystallisiren des Rohrzuckers) aber kann erreicht werden, wenn man auf dieselbe Menge Rohrzucker eine grössere Menge Fruchtsaft nimmt und beide zusammen entsprechend dick einkocht. Dadurch wird aber die Waare in der Herstellung theuerer, weshalb die Anfertiger das sogenannte kalte Mischen vorziehen.

4. Die Anwendung des Stärkesyrups bei den Fruchtsäften lässt weiter behufs Erzielung einer gleichen Dickflüssigkeit eines Fruchtsaftes, worauf A. Bömer zuerst aufmerksam machte, die Verwendung einer geringeren Stoffmenge überhaupt zu. Denn Rohrzucker- und Stärkesyruplösungen von gleichem Trockensubstanzgehalt zeigen eine sehr verschiedene Dick- oder Zähflüssigkeit; dieselbe ist bei den Lösungen von Stärkezucker, wie wegen des Dextringehaltes nicht anders zu erwarten ist, bei 50—60 % Gehalt nicht unbedeutend grösser als bei Rohrzuckerlösungen.

Wenngleich dieses schon mit blossem Auge zu erkennen ist, so habe ich doch in Gemeinschaft mit Herrn H. Romberg die Zähflüssigkeit von Rohrzucker- und

[1]) In letzter Zeit ist allerdings darauf hingewiesen, dass die Stärkezuckersyrupe häufig schwefelige Säure enthalten. Vergl. diese Zeitschrift 1900, 3, 142.

Stärkesyruplösungen von gleichem Gehalt einerseits mit dem Engler'schen Viskosimeter, andererseits mit dem Konsistenzmesser von Weiss festgestellt, um dabei auch gleichzeitig die Brauchbarkeit des letzteren Apparates gegenüber dem ersteren zu prüfen.

Angewendet wurden Lösungen von 30—60 % Trockensubstanzgehalt, von 10 zu 10 % steigend; dieselben wurden in beiden Apparaten vergleichend bei 20° C. geprüft.

Die verwendeten Stoffe hatten folgende Zusammensetzung:

	Wasser	Rohrzucker	Dextrose	Dextrine etc.	Asche
Rohrzucker	0,46 %	99,52 %	—	—	0,02 %
Stärkezucker	14,27 %	—	76,39 %	8,70 %	0,64 %
Stärkesyrup	20,64 %	—	38,64 %	30,48 %	0,24 %

Die Lösungen ergaben:

Gehalt der Lösung an Trockensubstanz	Viskosimeter nach Engler			Konsistenzmesser nach Weiss		
	Zum Auslauf von 200 ccm Lösung erforderliche Zeit bei 20°			Zu 360 Umdrehungen der Scheibe erforderliche Zeit bei 20°		
Gew.-%	Rohrzucker Sek.	Stärkezucker Sek.	Stärkesyrup Sek.	Rohrzucker Sek.	Stärkezucker Sek.	Stärkesyrup Sek.
60	390	780	925	257	520	654
50	128	164	249	180	192	225
40	83	90	97	135	140	155
30	67	69	73	105	108	116
	Oder Viskositätsgrade im Vergleich zu Wasser mit 52 Sekunden Auslaufzeit			Anzahl der Umdrehungen im Vergleich zu Wasser von 20° mit 155,5 Umdrehungen in 30 Sekunden		
60	7,5	15,0	17,5	42,0	20,7	16,5
50	2,5	3,1	4,8	60,0	57,1	48,0
40	1,6	1,7	1,9	80,1	77,1	69,6
30	1,3	1,3	1,4	102,9	99,9	93,0

Man sieht hieraus, dass sowohl im Viskosimeter von Engler wie im Konsistenzmesser von Weiss Stärkezuckerlösungen von 60 % Trockensubstanz eine nahezu 2,0-fach grössere, Stärkesyruplösungen eine 2,3—2,5-fach grössere Zähflüssigkeit besitzen als Rohrzuckerlösungen von gleichem Gehalt. Mit dem Sinken des Gehaltes nimmt die Zähflüssigkeit der sämmtlichen Lösungen im Viskosimeter nach Engler rasch ab, und wird bei diesem Apparat der Unterschied zwischen den Lösungen von Rohrzucker, Stärkezucker und -syrup immer geringer. Dagegen bleiben die Unterschiede im Konsistenzmesser insofern bestehen, als hier der durch die Gewichtseinheit (1 g Trockensubstanz) verursachten Verlangsamung der Umdrehungsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Gehaltsmengen eine bestimmte, nahezu gleiche Anzahl Umdrehungen entspricht oder umgekehrt je eine Umdrehung gegenüber reinem Wasser durch eine bestimmte, nahezu gleiche Menge Trockensubstanz verursacht wird, nämlich:

1. Je 1 g Trockensubstanz in 100 g Flüssigkeit verursacht gegen reines Wasser eine Verlangsamung der Umdrehungen im Mittel:

Rohrzucker	Stärkezucker	Stärkesyrup
1,85	2,02	2,17

2. Oder je eine Umdrehung wird gegen reines Wasser verzögert im Mittel durch g Trockensubstanz in 100 g Flüssigkeit:

Rohrzucker	Stärkezucker	Stärkesyrup
0,54	0,49	0,46

Die Schwankungen betrugen:

	Rohrzucker				Stärkezucker				Stärkesyrup			
Gehalt der Lösung an Trockensubstanz	60%,	50%,	40%,	30%	60%,	50%,	40%,	30%	60%,	50%,	40%,	30%
1 g verursacht weniger Umdrehungen	1,89,	1,91,	1,86,	1,75	2,25,	1,97,	1,96,	1,89	2,32,	2,15,	2,15,	2,08
Je 1 Umdrehung wird verzögert durch	0,53 g,	0,52 g,	0,54 g,	0,57 g	0,45 g,	0,51 g,	0,51 g,	0,53 g	0,43 g,	0,46 g,	0,46 g,	0,48 g

Die etwas grösseren Schwankungen beim Stärkezucker sind wohl dadurch bedingt, dass die Lösung nicht ganz klar war[1]).

Man kommt daher auf Grund der obigen Mittelzahlen bei vorstehender Zusammensetzung der Zucker bezüglich der Zähflüssigkeit oder des dickflüssigen Aussehens d. h. des augenscheinlichen Gehaltes an Extrakt mit 46 Gewichtstheilen Stärkesyrup-Trockensubstanz oder 49 Gewichtstheilen Stärkezucker-Trockensubstanz ebenso weit, wie mit 54 Gewichtstheilen Rohrzucker-Trockensubstanz.

Die Lösung des Stärkesyrups zeigt eine grössere Zähflüssigkeit als die des Stärkezuckers von gleichem Trockensubstanzgehalt; da der Stärkesyrup sich von dem Stärkezucker nur durch einen höheren Gehalt an Dextrin unterscheidet, so ist es naturgemäss vorwiegend das Dextrin, welches die grössere Zähflüssigkeit bedingt und daher einer mit Stärkezucker oder -syrup hergestellten Waare von niedrigerem Gehalt an Trockensubstanz das äussere Ansehen einer gehaltreicheren rohrzuckerhaltigen Waare verleiht.

Man spart daher bei Verwendung von Stärkezucker und -syrup an Stoff als solchem, und das ist wohl auch mit ein Grund, dass man sie dem Rohrzucker vorzieht.

---

[1]) Anmerkung: Wir haben den Konsistenzmesser vergleichend mit dem Viskosimeter auch bei 2 Schmierölen geprüft und gefunden:

Viskosimeter nach Engler, erforderliche Auslaufzeit für 200 ccm Oel:

Schmieröl I	II
2474 Sek.	565 Sek.
Viskositätsgrade:	
47,6°	10,8°

Konsistenzmesser nach Weiss, erforderliche Zeit zu 360 Umdrehungen:

Schmieröl I	II
1269 Sek.	267 Sek.
Umdrehungen in 30 Sekunden:	
8,5	40,4

Also auch hier erhält man dieselben Beziehungen zwischen den Schmierölen mit beiden Apparaten; das Verhältniss der Anzahl der Umdrehungen im Konsistenzmesser steht nahezu im umgekehrten Verhältniss zu der Viskosität, je geringer erstere, desto grösser letztere.

Der Konsistenzmesser arbeitet recht sicher und hat die Vorzüge vor dem Viskosimeter, dass man bei ihm nicht so von dem Temperaturwechsel abhängig ist wie beim Viskosimeter und mehrere Kontrolbestimmungen mit einer und derselben Flüssigkeit ausführen kann, ohne jedesmal den Apparat reinigen zu müssen.

Alle diese Umstände und Unterschiede zwischen technisch reinem Stärkezucker bezw. Stärkesyrup und Rohrzucker rechtfertigen entschieden den Angabezwang bei allen mit bestimmten Namen belegten Zuckerwaaren, bei denen man Rohrzucker voraussetzt oder vorauszusetzen gewöhnt ist, und wenn die Gönner des Stärkesyrups glauben, dass man die erlaubte Herstellung des letzteren durch Zwangsmaassregeln nicht hemmen dürfe, so ist zu berücksichtigen, dass das, was man der Stärkesyrupfabrikation zuwendet, der Rohrzuckerfabrikation, einer ebenfalls weit ausgedehnten Industrie Deutschlands, entzieht. Auch wird von den Vertretern der Rohrzuckerindustrie Deutschlands gerade das Gegentheil angestrebt, nämlich durch Verwendung von Rohrzucker zur Yam- und Marmeladenbereitung dem Rohrzucker ein grösseres Ausfuhrgebiet zu verschaffen[1]). Eine Gleichstellung oder gar Bevorzugung des Stärkesyrups gegenüber dem Rohrzucker ist aber um so weniger gerechtfertigt, als die Herstellung des Rohrzuckers mit einer erheblicheren Steuer belastet ist als die des Stärkezuckers bezw. Stärkesyrups. Es können daher die Interessen der beiden Industriezweige nur durch einen zweckentsprechenden, den Abnehmer aufklärenden Angabezwang gewahrt werden; der Abnehmer wird sich dann von selbst für die Waare entscheiden, welche ihm am meisten zusagt, und kein Anfertiger der Waare kann sich unter solchen Verhältnissen benachtheiligt fühlen.

Ueber die Gesundheitsschädlichkeit bleihaltiger Gebrauchsgegenstände, insbesondere der Trillerpfeifen.

Von

Adolf Beythien.

Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Auf Grund der bekannten Thatsache, dass schon die Einführung sehr geringer Bleimengen, wenigstens wenn sie regelmässig geschieht, für den menschlichen Organismus ausserordentlich bedenklich erscheint, war durch das Gesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 zunächst für gewisse Gruppen von aus Metall hergestellten Gebrauchsgegenständen, nämlich für Ess-, Trink- und Kochgeschirr, sowie Flüssigkeitsmaasse die Verwendung einer mehr als 10% Blei enthaltenden Legirung verboten worden, indem man von der Annahme ausging, dass bleireichere Legirungen bei der Berührung mit sauren Speisen und Getränken Blei in löslicher Form abgeben würden. Wie fast nach dem Erlass eines jeden Gesetzes, welches auf chemischer Grundlage aufgebaut ist, so erhoben sich auch hier alsbald Stimmen, welche auf verschiedene Lücken desselben hinwiesen. So machten C. Engler

[1]) Vergl. die Schrift von Dr. P. Degener: Zur Frage der Yam- und Marmeladenindustrie sowie des Zuckerverbrauchs in England. Arbeiten der deutschen Landwirthschaftlichen Gesellschaft, Heft 44, Berlin 1899.

und G. Rupp[1]) darauf aufmerksam, dass die zum Verzapfen von Branntwein, Wein, ja selbst Essig vielfach benutzten Fasshähne, welche oft aus sehr bleireichen Legirungen bestehen, auf Grund des vorstehenden Gesetzes nicht beanstandet werden können. B. Fischer theilte zwar in seinem Jahresbericht für 1891/92 mit, dass der preussische Minister des Innern über den Bleigehalt der Fasshähne habe Erhebungen anstellen lassen, um auf Grund derselben den Höchstgehalt an Blei auf 10 % festzusetzen, doch hat man seither nichts wieder davon gehört. Jedenfalls haben die Gerichte durchgängig, auch in Dresden, entschieden, dass Fasshähne nicht unter das Gesetz fallen. Ebenso dürfte es sich mit den an Korkstopfen befestigten metallenen Verschlussstücken von Flaschen verhalten, welche zum Ausschank von Spirituosen und Likören benutzt werden.

Eine weitere interessante Frage, welche ebenfalls von B. Fischer angeschnitten wurde, war es, ob die sogenannten Puppenkochgeschirre, welche oft sehr bleireich befunden worden sind, unter die im Gesetz namhaft gemachten Gebrauchsgegenstände gerechnet werden müssen. Obwohl dieselben bisweilen so gross geliefert werden, dass in ihnen recht gut gekocht werden kann, haben die Breslauer Gerichte in mehreren Instanzen entschieden, dass Kinderkochgeschirr als Spielzeug und nicht als Kochgeschirr anzusehen sei und demnach nicht unter das Gesetz vom 25. Juni 1887 falle[2]).

Schliesslich blieb noch die grosse Gruppe der aus Bleilegirungen bestehenden Kinderspielsachen, in erster Linie der Bleisoldaten, ferner der Blasinstrumente, wie Signalpfeifen, Trillerpfeifen, Torpedopfeifen, Flöten, Schreihähne etc., auf welche sich dieses Gesetz überhaupt nicht anwenden lässt.

Bei der feststehenden Giftigkeit der Bleisalze für den menschlichen Organismus hat diese anscheinende Lücke in dem Gesetze vielfach Befremden erregt und Versuche hervorgerufen, das bleihaltige Kinderspielzeug auf Grund anderer Gesetze aus der Welt zu schaffen. Während B. Fischer sich noch darauf beschränkte, sein Bedauern darüber auszusprechen, dass die Puppenkochgeschirre trotz des Gesetzes betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen ungestraft verkauft werden dürfen, ist man in neuerer Zeit weitergegangen und hat zu ihrer Bekämpfung den § 12 No. 2 des Nahrungsmittelgesetzes herangezogen, nach welchem die Herstellung und das Feilhalten von Spielwaaren etc., deren bestimmungsgemässer oder vorauszusehender Gebrauch die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, strafbar erscheint. Unzweifelhaft ist nun der bestimmungsgemässe Gebrauch der Trillerpfeifen, in dem Munde gehalten zu werden, und bei den Bleisoldaten lässt es sich wenigstens voraussehen, dass die Kinder sie bisweilen zum Munde führen werden. Es wurde also nur die weitere Voraussetzung gemacht, dass die Bleigegenstände, sobald sie in den Mund gelangen, gesundheitsschädlich wirken.

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 1892, 284, Heft 13.

[2]) Jahresbericht des chemischen Untersuchungs-Amtes der Stadt Breslau 1895/96, S. 50.

Unter Anwendung des § 12 des Nahrungsmittelgesetzes dürfte wohl zuerst das Hygienische Institut in Hamburg auf Grund eines Gutachtens der Medicinalbehörde im Jahre 1896 und 1897 eine Anzahl solcher Bleiflöten, Torpedopfeifen und Schreihähne beanstandet haben, während Bleisoldaten nicht für gesundheitsgefährlich erachtet wurden. Weitere Kreise traten der Sache jedoch erst dann näher, als zu Anfang des Jahres 1898 auf Anregung des Reichsamtes des Innern hin von verschiedenen deutschen Bundesstaaten[1]) übereinstimmende Ministerialverfügungen erlassen wurden, durch welche die mit dem Vollzuge des Nahrungsmittelgesetzes betrauten Behörden Anweisung erhielten, ihre besondere Aufmerksamkeit dem Verkehre mit Metallpfeifen, welche einen gesundheitsschädlichen, 10 % übersteigenden Bleigehalt aufwiesen, sowie mit anderen bleihaltigen Spielsachen zuzuweisen und gegebenenfalls strafrechtliches Einschreiten herbeizuführen. Da bei den als Signalinstrumenten Verwendung findenden Metallpfeifen auch auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes nicht eingeschritten werden konnte, wurden hier zunächst öffentliche Warnungen empfohlen, während für die Betriebsverwaltungen ein direktes Verbot des Gebrauches derartiger Signalpfeifen erfolgte.

In Nachachtung dieser Verordnungen wurden von verschiedenen Untersuchungsämtern Bleipfeifen als gesundheitschädlich bezeichnet, und auch im Dresdener Untersuchungsamte sind im Jahre 1898 von 35 untersuchten Kinderpfeifen 31 beanstandet worden[2]). Dass die Anschauung von der Gesundheitsschädlichkeit bleireicher Kinderpfeifen zu jener Zeit ziemlich allgemein vorherrschte, ergiebt sich auch aus einem Aufsatze von R. Frühling[3]) zu Anfang des Jahres 1899, in welchem gesagt wird: „Es sollte mit aller Strenge darauf hingewirkt werden, stark bleihaltige Spielwaaren und sonstige Gebrauchsgegenstände ebenso zu unterdrücken, wie es mit stark bleihaltigem Ess-, Trink- und Kochgeschirr geschieht."

Wie man sieht, war stillschweigende Voraussetzung bei diesem Vorgehen immer die Thatsache der Gesundheitsschädlichkeit, herbeigeführt durch die bleiauflösende Wirkung des Speichels. In der That lag ja eine derartige Annahme sehr nahe, da die verhältnissmässig leichte Angreifbarkeit des Bleies längst bekannt war. Blei löst sich unter Mitwirkung von Kohlensäure und Luft bereits in destillirtem Wasser auf, eine Erscheinung, die schon oft zu Vergiftungsfällen bei Benutzung bleierner Wasserleitungsröhren Veranlassung gegeben hat. Ferner lösen alle organischen Säuren Blei auf, nicht nur aus reinem Blei, sondern auch aus Bleizinnlegirungen, und zwar um so mehr, je grösser der Bleigehalt und je reichlicher der Luftzutritt, am besten, wenn das Metall abwechselnd benetzt und der Luft ausgesetzt ist[4]). Alles Bedingungen, welche bei der Benutzung der

[1]) Kgl. Sächs. Ministerialverfügung vom 10. März 1898. Kgl. Preuss. Ministerialverfügung vom 8. April 1898.

[2]) Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungs-Amtes Dresden 1898.

[3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 73—75; diese Zeitschrift 1899, 2, 963.

[4]) K. B. Lehmann, Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden 1890.

Blasinstrumente durchaus erfüllt werden! Schliesslich wird metallisches Blei nach Versuchen von Endemann auch durch kurzes Behandeln mit Ammoniak und Calciumhydroxyd in Lösung übergeführt.

Bei aller Wahrscheinlichkeit dieser Annahme lagen jedoch exakte Versuche, aus denen sich die Löslichkeit des Bleies im Speichel mit zweifelsfreier Sicherheit ergeben hätte, nicht vor. Ganz im Gegentheil hatten verschiedene Forscher mitgetheilt, dass sie eine Löslichkeit von Blei in dem normalen alkalisch reagirenden menschlichen Speichel nicht hätten feststellen können. So berichtete Kaemmerer[1]), der übrigens die Bleilegirungen durchaus für verwerflich erachtete, dass er bei zweistündiger Einwirkung von gesammeltem Speichel auf bleireiche Legirungen keine Auflösung bemerkte. Ebenso theilte Stockmeier[2]) mit, dass bei Behandlung verschiedener Zinnbleilegirungen mit Speichel unter reichlichem Luftzutritt, fortwährender Bewegung und Einhaltung einer Temperatur von 37° C. während 2 Stunden in keinem Falle Blei in der Flüssigkeit nachgewiesen werden konnte. Besonderes Interesse erregte eine umfangreiche Verhandlung vor der 3. Strafkammer des Landgerichtes I zu Berlin am 20. Juli 1898 gegen einen Fabrikanten derartiger bleihaltiger Kinderpfeifen, welche in Dresden beanstandet worden waren. In dieser Verhandlung erklärten sowohl Dr. Jeserich wie Professor Dr. Liebreich, eine chemische Löslichkeit von Blei im Speichel nicht beobachtet zu haben, während Dr. Bischoff behauptete, eine chemische Löslichkeit der Bleimundstücke im alkalischen Speichel wahrgenommen zu haben. Auf Grund des Gutachtens der Geh. Med.-Räthe Dr. Liebreich und Dr. Long, dass Bleipfeifen nicht gesundheitsschädlich zu wirken vermögen, erfolgte Freisprechung.

In einer auf Veranlassung meiner vorgesetzten Dienstbehörde erstatteten Aussprache zu dem freisprechenden Urtheile hatte ich darauf hingewiesen, dass die Beweisführung der medicinischen Gutachter, welche zu der Nicht-Schädlichkeit der Bleipfeifen geführt hat, nicht einwandfrei sei, weil sie sich nur auf ausserhalb des Organismus mit alkalischem Speichel angestellte Versuche stützte; und dass selbst unter der Voraussetzung, dass der normale menschliche Speichel kein Blei aufzulösen vermöge, eine Auflösung von Blei im Munde nicht völlig ausgeschlossen erscheine. Obwohl nämlich der gemischte Mundspeichel des Menschen im Allgemeinen alkalisch reagirt, vermag er doch unter ganz normalen Verhältnissen bisweilen deutlich saure Reaktion anzunehmen. So fand z. B. Sticker[3]), dass der Speichel einige Stunden nach den Mahlzeiten und zwar 2 bis 3 Stunden nach dem Frühstück und 4 bis 5 Stunden nach dem Mittagessen sauer reagirt. Ausserdem kann die Mundflüssigkeit saure Reaktion annehmen infolge des Genusses von sauren Speisen, Salaten und Obst, sowie

[1]) Jahresbericht des Untersuchungs-Amtes Nürnberg 1895.

[2]) Bericht über die XVIII. Jahresversammlung Bayerischer Chemiker zu Würzburg 189 . Vergl. diese Zeitschrift 1899, 2, 961.

[3]) Centrbl. Physiol. 1889, 3, 237.

von säurehaltigen Getränken wie Wein, Bier etc. Ich hielt es für höchst wahrscheinlich, dass derartige saure Flüssigkeiten Blei auflösen würden, und zwar um so reichlicher, je bleireicher die Legirung ist. Die Gefahr der Bleiauflösung musste sich meiner Ansicht nach noch erhöhen durch das längere Liegenlassen der mit saurem Speichel befeuchteten Blasinstrumente an der Luft, wobei infolge der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft ein weisser, pulveriger Ueberzug von Bleikarbonat entstehen konnte, welcher alsdann bei erneuter Benutzung der Pfeifen noch leichter aufgelöst und dem Organismus zugeführt werden musste.

Wesentlich unterstützt würde eine solche chemische Angreifbarkeit der bleihaltigen Pfeifen durch die mechanische Kauwirkung der Zähne werden, infolge deren nicht unbeträchtliche Mengen Blei in äusserst fein vertheiltem Zustande losgetrennt werden. Sehen doch die Mundstücke derartiger Kinderpfeifen oft nach längerem oder kürzerem Gebrauch völlig zerkaut aus. Wenn nun auch nach Aussage von Liebreich, welcher diese Thatsache selbst anführt, die Bleitheilchen nicht gesundheitsschädlich zu wirken vermögen, „solange sie nicht chemisch gelöst sind“, so ist doch keineswegs erwiesen, dass sie auch thatsächlich ungelöst durch den Körper gehen werden. Es ist vielmehr sehr wohl möglich, dass sie eben infolge ihrer feinen Vertheilung der auflösenden Wirkung der im Mageninhalte vorhandenen organischen Säuren erliegen.

Diese ganze Auffassung rechnete, wie man sieht, mangels eigener Erfahrungen, nur mit Wahrscheinlichkeiten. Zur völligen Klarstellung der Frage schien es mir daher dringend geboten, selbst exakte und systematische Versuche über die Löslichkeit des Bleies im Speichel unter verschiedenen Abänderungen der Versuchsbedingungen anzustellen, und zwar wurde von vornherein beschlossen, um die Verhältnisse der Praxis möglichst nachzuahmen, die Einwirkung des Speichels im Munde selbst vorzunehmen, also auf den Bleigegenständen direkt herumzukauen.

I. Versuchsreihe. Dieselbe sollte darüber entscheiden, ob der normale, gewöhnlich alkalisch reagirende Speichel Blei auflöst. Die Versuchsansteller behielten die Trillerpfeifen von bekanntem, möglichst hohem (70—80 %) Bleigehalt unter fortwährendem Kauen mit den Zähnen längere Zeit im Munde, indem sie von Zeit zu Zeit den sich ansammelnden Speichel in Bechergläser entleerten. In gewissen Zwischenräumen wurden die Pfeifen aus dem Munde genommen und längere Zeit offen hingelegt, um die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu ermöglichen, und dann von neuem mit Speichel gekaut. In jedem Falle dauerte die Behandlung mit Speichel mindestens 2 Stunden. Der abgesonderte Speichel wurde filtrirt, im Filtrat die organische Substanz zerstört, und der Rückstand in bekannter Weise auf Blei geprüft. Es ergab sich, dass in keinem Falle Blei in nachweisbarer Menge in Lösung gegangen war.

II. Versuchsreihe. Bei dieser sollte untersucht werden, ob etwa Blei in lösliche Form übergeführt wird, wenn sich während des Kauens mit dem Bleigegenstande gleichzeitig saures Obst im Munde befindet. Die Versuchsan-

steller verfuhren im Allgemeinen genau, wie vorhin beschrieben, nur kauten sie gleichzeitig mit dem Bleimundstück möglichst saure Aepfel oder Pflaumen. Auch hier ergab sich das gleiche Resultat. In keinem Falle war die geringste Spur Blei in lösliche Form übergegangen.

Selbst als ich in einer III. Versuchsreihe während des Herumkauens auf der Bleipfeife von Zeit zu Zeit einen Schluck eines sehr sauren elsässer Rothweines, der in 100 ccm 0,16 g Essigsäure enthielt, in den Mund nahm und darin behielt, fand sich in der filtrirten Flüssigkeit kein Blei.

Da es sich um eine grössere Anzahl von Versuchen handelt, an denen sich sämmtliche Chemiker des Amtes betheiligten, so erscheint die allgemeine Schlussfolgerung berechtigt, dass die bleihaltigen Gebrauchsgegenstände bei zweistündigem, ununterbrochenem Aufenthalte im Munde selbst bei Anwesenheit stark saurer Speisen und Getränke kein Blei in löslicher Form abgeben.

Wesentlich anders liegt es nun mit der mechanischen Lostrennung feinster Bleipartikel durch die Kauwirkung der Zähne. Eine solche wurde in allen Fällen beobachtet. Die Menge des nach dem Filtriren der gesammelten Mundflüssigkeit auf dem Filter zurückbleibenden Bleies betrug stets 1 bis 2 mg. Dazu würde noch das an den Zähnen festhaftende Metall, dessen Menge sich jeder Schätzung entzieht, hinzuzurechnen sein. Diese feinen Bleitheilchen gelangen in den Verdauungstraktus, und da sie nach dem Gutachten von Liebreich völlig gesundheitsunschädlich sind, solange sie sich im metallischen Zustande befinden, also ungelöst bleiben, so sollten weitere Versuche darüber entscheiden, ob sie thatsächlich den Organismus ungelöst passiren, oder ob sie nicht infolge der Einwirkung des Magensaftes bezw. der im Mageninhalte vorhandenen organischen Säuren aufgelöst würden.

Bekanntlich zeigt der Magensaft normaler Weise eine stark saure Reaktion, welche durch freie Säure, vorwiegend Salzsäure verursacht wird und im Mittel einem Gehalte von 0,2—0,3 ‰ als Salzsäure berechnet, entspricht. Daneben findet sich gewöhnlich als Produkt der Verdauung von Kohlenhydraten Milchsäure, sowie bisweilen auch Essigsäure und Buttersäure vor. Es wurde daher beabsichtigt, die Einwirkung der 3 ersteren Säuren in Verbindung mit Magensaft auf Bleilegirungen zu studiren. Zu den bezüglichen Versuchen diente ein nach der Vorschrift von Stutzer aus der Schleimhaut von Schweinemägen hergestellter künstlicher Magensaft, welcher in 100 ccm 0,2 g Salzsäure enthielt. Je 500 ccm desselben wurden zu 0,1 g möglichst fein abgeschabter Bleilegirung gegossen und mit abgemessenen Mengen der zu prüfenden Säuren vermischt. Sämmtliche Proben enthielten also 0,2 % Salzsäure; die Proben 3 und 4 erhielten ausserdem noch einen Zusatz von 1 g, entsprechend 0,2 % Essigsäure; Probe 5 und 6 einen solchen von 0,2 % Milchsäure. Bei einem 7. Versuche endlich gelangte neben den schon in dem Magensafte vorhandenen 0,2 % Salzsäure noch 0,7 % Essigsäure zur Verwendung. Die sämmtlichen in Bechergläsern befindlichen Proben wurden unter möglichst häufigem Umrühren 12 Stunden

lang auf einer konstanten Temperatur von 37—40° C. erhalten, darauf schnell durch Faltenfilter gegossen und die Filtrate auf Blei geprüft. Nach Zerstörung der organischen Substanz durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, in einigen Fällen auch durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, ergab sich bei allen Proben eine deutliche Bleireaktion, sowohl mit Schwefelwasserstoff, wie durch Fällung als Bleisulfat und Bleichromat. Die quantitative gewichtsanalytische Bestimmung des Bleies lieferte nachstehende Werthe:

No.	Versuchsanordnung	Dauer der Einwirkung	In Lösung gegangenes Blei
1	500 ccm Magensaft mit 0,2% Salzsäure	12 Stunden	5,0 mg
2	desgl.		4,5 mg
3	500 ccm Magensaft mit { 0,2% Salzäure und 0,2% Essigsäure		5,6 mg
4	desgl.		6,0 mg
5	500 ccm Magensaft mit { 0,2% Salzsäure und 0,2% Milchsäure		7,5 mg
6	desgl.		9,0 mg
7	500 ccm Magensaft mit { 0,2% Salzsäure und 0,7% Essigsäure		12,4 mg

In ganz analoger Weise wurde noch eine 2. Reihe von 7 Versuchen angesetzt, bei welcher die Einwirkung des sauren Magensaftes auf das Metall bei einer konstanten Temperatur von 38° C. unter beständiger Bewegung der Flüssigkeit nur 4 Stunden andauert. Auch hier wurden in allen Fällen deutliche Bleireaktionen erhalten. Die quantitative Bestimmung des Bleies erfolgte zum Theil wie vorhin durch Fällung als Bleisulfat, bei einigen Proben jedoch, in denen die Menge zu einer genauen Wägung gar zu gering erschien, nach dem von Niedner ausgearbeiteten kolorimetrischen Verfahren, welches bei Abwesenheit von Kupfer durchaus befriedigende Ergebnisse liefert. Nach diesem Verfahren erhitzt man die Bleizinnlegirung zunächst bis zur Bildung eines weissen Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure, versetzt dann mit starker Kalilauge im Ueberschuss und erhitzt von neuem. Die auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Lösung wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und die entstehende Färbung mit einer in gleicher Weise hergestellten Bleilösung von bekanntem Gehalte verglichen. Die so erhaltenen Werthe sind in nachstehender Tabelle (S. 228) zusammengestellt.

Es kann auf Grund dieser Versuche als erwiesen angesehen werden, dass zwar durch das Halten der Bleipfeifen im Munde selbst bei Anwesenheit stark saurer Speisen und Getränke kein Blei gelöst wird, dass aber durch das Herumkauen mit den Zähnen auf dem Bleigegenstande Metalltheilchen in feinvertheiltem Zustande losgetrennt werden, deren Menge in 2 Stunden etwa 2—3 mg beträgt, und dass endlich bei Behandlung von feinvertheiltem Blei bei Bluttemperatur mit saurem Magensaft, dessen Säuregehalt den in der Natur beob-

No.	Versuchsanordnung	Dauer der Einwirkung	Methode der Bleibe-bestimmung	In Lösung gegangenes Blei
1	500 ccm Magensaft mit 0,2% Salzsäure	4 Stunden	Kolorimetrisch	2,5 mg
2	desgl.			2,5 mg
3	500 ccm Magensaft mit {0,2% Salzsäure und 0,2% Essigsäure			2,75 mg
4	desgl.			3,00 mg
5	500 ccm Magensaft mit {0,2% Salzsäure und 0,2% Milchsäure		Gewichtsanalytisch	3,00 mg
6	desgl.			3,00 mg
7	500 ccm Magensaft mit {0,2% Salzsäure und 0,7% Essigsäure			4,00 mg

achteten Verhältnissen einigermaassen entspricht, nach 12-stündiger sowohl als auch schon nach 4-stündiger Einwirkung Blei in lösliche Form übergeht.

Ob sich die Lösungsverhältnisse im menschlichen Magen in analoger Weise gestalten werden wie hier, wo die verhältnissmässig grosse Menge des Lösungsmittels von 500 ccm zur Anwendung gelangte, entzieht sich allerdings der Beurtheilung des Chemikers. Für die Beurtheilung dieser Frage, ebenso wie für die damit im Zusammenhang stehende, ob die Menge des etwa in Lösung gehenden Bleies zu Vergiftungen Anlass geben kann, ist der Arzt bezw. der Physiologe maassgebend.

Dresden, 8. Februar 1900.

Kürzere Mittheilungen aus der Praxis.

Beziehungen zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt in verunreinigten Brunnenwässern bewohnter Ortschaften.

Von

J. König in Münster i. W.

Schon früher[1]) habe ich wiederholt darauf hingewiesen, dass zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt verunreinigter Brunnenwässer in bewohnten Ortschaften durchweg eine Beziehung besteht, die sich leicht daraus erklären lässt, dass die in den Boden dringenden häuslichen Abgänge neben viel Stickstoff auch gleichzeitig viel Kochsalz zu enthalten pflegen. Da der Stickstoff, soweit er noch nicht in Form von Ammoniak vorhanden ist, erst in Ammoniak und weiter in Salpetersäure übergeführt, letztere aber in Form von Nitraten ebensowenig wie Chlor in Form von Chloriden vom Boden absorbirt wird, so kann, falls eine Verunreinigung von Brunnen- (d. h. Grund-) Wasser durch solche Abgänge vorliegt, die Beziehung zwischen dem gleichzeitig erhöhten

[1]) Die landwirthschaftliche Versuchsstation in Münster i. W., eine Denkschrift 18.., S. 80 und meine Nahrungsmittelchemie.

Gehalt derartig verunreinigter Brunnenwässer an Chlor und Salpetersäure als selbstverständlich erscheinen.

Weil aber diese Verhältnisse vielfach noch nicht genug gewürdigt werden, mögen hier einige Beispiele zum Belege mitgetheilt werden. Durchweg geht neben dem erhöhten Gehalt an Chlor und Salpetersäure auch ein erhöhter Gehalt an Schwefelsäure bezw. Sulfaten und an organischen, durch Kaliumpermanganat oxydirbaren Stoffen einher, da auch die durch Oxydation von Schwefelverbindungen entstandene Schwefelsäure im Boden lösliche Sulfate bildet und ins Grundwasser übergeht. Die durch Oxydation der organischen Stoffe gebildete Kohlensäure löst bei genügend vorhandenen Erdalkalien oder Alkalien diese auf und führt auch eine grössere Menge Karbonate ins Grundwasser. Wenn die Oxydationsfähigkeit des Bodens sehr gut ist, so kann das durch die häuslichen Abgänge verunreinigte Grundwasser sogar nur sehr wenig oder nicht mehr Kaliumpermanganat zur Oxydation der organischen Stoffe erfordern, als ein nicht verunreinigtes Grundwasser. Besitzt der Boden ferner eine gute Filtrationsfähigkeit, so enthält das Grundwasser in 4—5 m und mehr Tiefe auch nur wenig Keime von Mikrophyten, wiewohl der hohe Gehalt an Nitraten, Chloriden, Sulfaten wie Karbonaten eine deutliche Verunreinigung der Bodenschichten hervortreten lässt. Dieses erhellt aus folgenden Untersuchungen, die grossen Untersuchungsreihen zu verschiedenen Zeiten entlehnt sind:

Stadt	Brunnenwasser		In 1 l sind enthalten: Abdampfrückstand mg	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff mg	Kalk mg	Schwefelsäure mg	Chlor mg	Salpetersäure mg	Keime von Mikrophyten in 1 ccm
Münster i. W. (Brunnenspiegel meistens im Mergel, theilweise im Sande)	Nicht verunreinigt, in neuen Stadttheilen	Niedrigstgehalt	270,0	1,6	106,0	22,3	17,7	10,4	7
		Höchstgehalt	419,5	4,1	146,0	63,0	39,1	43,0	1 584
	Verunreinigt, alter Stadttheil	No. 1	790,0	2,5	257,0	127,6	56,8	81,2	50
		- 2	1136,8	11,2	305,0	102,2	165,4	77,0	5 000
		- 3	1290,4	4,0	405,0	161,5	173,9	130,5	115 000
		- 4	1370,0	4,9	359,0	51,8	95,8	138,6	7 000
		- 5	1450,0	6,0	225,0	108,0	(440,2)	132,5	40 000
		- 6	1415,0	5,4	292,5	109,0	152,6	153,4	2 000
		- 7	1544,8	4,9	318,0	131,4	230,5	166,6	—
		- 8	1840,4	4,2	399,4	204,4	234,0	214,1	—
		- 9	1940,4	9,8	412,0	262,0	234,5	254,0	1 250
		- 10	1996,0	6,4	359,6	190,1	269,6	260,3	—
		- 11	2154,8	11,6	453,2	205,5	315,5	212,2	—
		- 12	2208,8	5,5	430,0	288,1	248,5	365,4	—
		- 13	2244,0	11,8	425,0	224,7	292,1	364,7	20 590
		- 14	2358,8	4,8	407,5	232,7	308,5	421,1	900
		- 15	2622,4	7,2	391,0	288,9	379,8	488,5	1 800
		- 16	2673,0	7,2	427,5	283,3	308,9	449,5	26 730
		- 17	3577,6	8,5	813,5	387,2	592,8	579,1	—

Stadt	Brunnenwasser		In 1 l sind enthalten						Keime von Mikrophyten in 1 ccm
			Abdampfrückstand mg	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff mg	Kalk mg	Schwefelsäure mg	Chlor mg	Salpetersäure mg	
Dorsten (Brunnenspiegel zum Theil im Mergel, zum Theil im Sande)	Nicht verunreinigt	Niedrigstgehalt	216,8	1,4	80,0	2,9	7,9	4,9	20
		Höchstgehalt	344,0	4,0	131,6	32,3	24,8	20,8	1 000
	Verunreinigt	No. 1	502,4	1,7	130,0	47,0	53,1	52,2	3 500
		- 2	562,8	9,9	161,6	114,4	56,7	30,5	100
		- 3	781,6	2,5	162,0	87,9	84,9	133,5	1 925
		- 4	979,2	3,3	224,0	181,5	60,1	187,1	9 900
		- 5	1105,6	5,1	231,0	171,7	130,9	89,0	70
		- 6	1260,8	4,9	211,0	143,2	180,4	170,7	625
		- 7	1379,2	6,4	194,0	173,4	198,1	181,0	900
		- 8	1546,0	8,0	292,4	192,9	205,7	184,2	11 000
		- 9	1622,0	6,7	265,2	196,9	219,9	259,0	120
		- 10	1738,0	9,9	328,4	222,1	212,8	320,0	2 970
Warendorf (Brunnenspiegel im Mergel)	Nicht verunreinigt	Niedrigstgehalt	343,2	5,8	141,0	34,0	14,2	16,3	Nicht ermittelt
		Höchstgehalt	428,0	11,2	160,0	39,5	21,2	35,0	
	Verunreinigt	No. 1	1388,0	12,4	317,0	98,8	191,7	113,9	—
		- 2	1700,0	5,9	455,0	131,4	173,3	356,2	1 700
		- 3	1766,0	5,9	331,5	172,9	389,1	274,1	700
		- 4	1730,0	5,2	328,5	157,5	283,0	269,7	400
		- 5	2590,0	12,6	410,5	217,4	378,5	519,0	2 160
Hüsten (Brunnenspiegel theils im Schiefer, theils im Kalkstein)	Nicht verunreinigt	Niedrigstgehalt	88,0	1,4	29,0	10,2	10,6	5,4	160
		Höchstgehalt	344,0	4,0	121,5	40,8	14,2	16,5	7 000
	Verunreinigt	No. 1	458,0	1,6	115,0	78,0	74,5	52,7	65 000
		- 2	554,0	2,5	142,5	106,3	71,0	57,1	268
		- 3	638,0	1,5	129,0	80,5	81,6	72,4	130 000
		- 4	770,4	1,4	183,0	161,5	95,8	95,2	980
		- 5	774,0	2,4	126,5	58,3	142,0	104,0	91
		- 6	800,4	4,2	164,8	133,0	78,1	149,8	—
		- 7	901,2	3,1	171,5	96,5	152,6	104,2	15 000
		- 8	1006,9	6,9	172,5	65,5	156,2	161,1	—
		- 9	1196,0	4,3	203,0	166,5	214,7	142,7	—
		- 10	1400,0	3,8	283,0	146,1	213,0	364,3	—
Lingen (Brunnenspiegel vorwiegend im Sande)	Nicht verunreinigt	No. 1	137,5	2,4	35,0	7,7	17,7	18,2	13
		- 2	242,5	3,4	52,5	48,9	33,7	33,7	36
	Verunreinigt	No. 1	423,0	6,2	65,0	57,5	63,8	113,6	9
		- 2	502,5	4,4	100,0	48,9	74,5	57,5	5 0
		- 3	955,0	20,8	155,0	104,7	159,6	71,6	7 0
		- 4	1453,5	12,2	300,0	106,4	258,9	124,9	13 0
		- 5	1527,5	10,6	197,5	105,6	404,4	148,7	1 8

Ganz ähnliche Beziehungen zwischen dem Chlor- und Salpetersäuregehalt fand M. Ballo[1]) bei der Untersuchung der Brunnenwässer in Budapest; er führt aus den tausenden Wasseranalysen folgende kennzeichnende Fälle auf:

Brunnen	Abdampf-rückstand	Kalk	Magnesia	Schwefel-säure	Chlor	Salpeter-säure
	mg	mg	mg	mg	mg	mg
No. 1	391,0	114,1	58,8	18,1	12,4	—
- 2	478,0	131,2	54,4	52,6	20,9	1,5
- 3	466,0	103,4	51,8	8,0	40,4	13,5
- 4	806,0	148,9	85,6	124,3	76,6	34,4
- 5	796,0	150,8	77,9	51,9	69,5	62,4
- 6	1076,0	185,5	127,5	101,4	105,0	123,7
- 7	1412,0	186,4	86,8	85,8	276,9	244,5
- 8	2266,0	399,5	213,3	330,8	262,7	352,0
- 9	2146,0	272,6	86,4	133,8	225,7	419,2
- 10	2360,0	408,7	154,2	194,9	230,7	657,0
- 11	4006,0	798,4	265,6	497,4	383,4	688,8
- 12	3596,0	538,6	314,6	382,4	471,6	826,0
- 13	4776,0	854,7	345,2	563,0	355,5	918,4

Diese Beispiele der Brunnenwasserverunreinigung in Städten durch die in den Boden gedrungenen häuslichen Abgänge könnte ich noch durch verschiedene andere Fälle vermehren; die aufgeführten Zahlen beweisen aber wohl zur Genüge, dass je nach dem Grade der Verunreinigung des Wassers mit dem Gehalt an Salpetersäure auch der Gehalt an Chlor und Schwefelsäure bezw. deren Salzen, wenn auch nicht stets in genauem, gleichem Verhältnisse, so doch im Allgemeinen regelmässig anwächst.

Der Gehalt an organischen, durch Kaliumpermanganat oxydirbaren Stoffen dagegen zeigt grössere Unregelmässigkeiten und kann in einem verunreinigten, an Nitraten, Chloriden und Sulfaten reichen Brunnenwasser mitunter gering sein; das kann dann nur so erklärt werden, dass der Boden eine gute Oxydationsfähigkeit besitzt, in Folge dessen selbst grosse Mengen organischer Stoffe zu Wasser und Kohlensäure oxydirt werden, welche letztere entweder sich verflüchtigt oder bei genügendem Gehalt an Erdalkalien im Boden in Form von Bikarbonaten im Brunnenwasser erscheint.

Auch die Anzahl der Bakterien steht durchaus nicht immer in einem Verhältniss zu dem Grade der Verunreinigung eines Brunnenwassers d. h. zu dem Gehalt an Nitraten, Chloriden und Sulfaten aus verunreinigten Bodenschichten; wir haben hier wiederholt die Beobachtung gemacht, dass Brunnenwasser bei aussergewöhnlich hohem Gehalt an diesen Salzen, die unverkennbar nur aus verunreinigten Bodenschichten herrühren konnten, sich bakteriologisch ganz günstig verhielten, während Brunnenwasser aus Schiefergebirge (besonders dem Lenneschiefer im südlichen Theile Westfalens), die kaum nennenswerthe Mengen organischer Stoffe (1,0—2,0 mg erforderlicher Sauerstoff für 1 l) und bei Spuren

[1]) Bericht über den internationalen Kongress für Hygiene und Demographie in Budapest 1894, 4, 50.

von Chlor und Salpetersäure (je 4—10 mg für 1 l bei 40—80 mg Abdampfrückstand überhaupt), die auch Jahrhunderte lang unbeschadet genossen werden, tausende Bakterien in 1 ccm aufweisen. Selbstverständlich lässt ein einseitig hoher Gehalt an Schwefelsäure, Chlor oder Salpetersäure keinen Rückschluss auf eine Verunreinigung des Wassers durch häusliche Abgänge zu. Denn nicht selten sind die Boden- und Gebirgsschichten, welche das Regenwasser durchfliesst, reich an löslichen Sulfaten oder Chloriden, und kann auch ein natürliches, nicht verunreinigtes Grundwasser reich an beiden oder an einem der beiden Salze sein.

Selbst an Salpetersäure kann ein Grundwasser mitunter einseitig reich sein, ohne dass diese in menschlichen Abgängen ihren Ursprung hat. Dieses ist z. B. nach unseren Erfahrungen nicht selten bei dem Grundwasser an der Nordwestküste Deutschlands der Fall, welches sich in einem reinen Kiessande ansammelt und mitunter bei nur geringem Gehalt an Chlor, Schwefelsäure und organischen Stoffen (je einige wenige mg für 1 l) 70—80 mg Salpetersäure für 1 l enthält. Das lässt sich wohl nur so erklären, dass sich das Regenwasser entweder nach und nach dort angesammelt und in Folge Verdunstung durch den lockeren Sand fortgesetzt an Salpetersäure angereichert hat, oder die Salpetersäure pflanzlichen organischen Quellen ihren Ursprung verdankt[1]).

Wenn aber ein Brunnenwasser neben einem verhältnissmässig hohen Gehalt an Salpetersäure gleichzeitig einen hohen Gehalt an Chlor und auch an Schwefelsäure aufweist, so kann man mit fast an Gewissheit grenzender Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Brunnen Zuflüsse aus entweder mit menschlichen oder thierischen Abgängen verunreinigtem Boden erhält, einerlei ob die Verunreinigung des Bodens aus neuerer oder früherer Zeit herrührt.

Dass bei Beurtheilung dieser Frage die örtlichen Verhältnisse berücksichtigt werden müssen, liegt auf der Hand. Denn was für das eine Grundwasser noch natürlich ist und keine Verunreinigung des Bodens anzeigt, das kann in anderen Fällen schon eine Verunreinigung bedeuten.

Ich habe für die hiesige Gegend gefunden, dass der Gehalt eines reinen Grund- oder Flusswassers nicht über 30—40 mg Salpetersäure in 1 l hinausgeht und dass, wenn ein Brunnenwasser gleichzeitig neben mehr Salpetersäure auch mehr Chlor als das Grundwasser benachbarter, nicht oder wenig bewohnter Stellen enthält, auf Zuflüsse aus durch menschliche oder thierische Abgänge verunreinigten Bodenschichten geschlossen werden kann.

Ob nun ein solcherweise verunreinigtes Wasser schädlich ist oder nicht, ist eine andere Frage, die nicht der Chemiker zu entscheiden hat.

---

[1]) Diese Grundwässer sind dann meistens arm an Basen und enthalten die Salpetersäure zum Theil im freien Zustande, was bei der Verwendung von Bleiröhren bei Wasserversorgungen mit derartigen Wässern Beachtung verdient.

Die Oxydationserzeugnisse aus den menschlichen oder thierischen Abgängen können an sich ebenso wenig schädlich sein, als die Zwischenstufe, das Ammoniak oder die salpetrige Säure, aber wenn man ein Trinkwasser, welches letztere Bestandtheile enthält, deshalb für ungeeignet oder bedenklich hält, weil sie uns, wie das Ammoniak direkt oder wie die salpetrige Säure indirekt, einen Fäulnissherd[1]) im Boden anzeigen, wo es an genügendem Luftzutritt bezw. an der erforderlichen Oxydationsfähigkeit fehlt, so wird man auch zum Gebrauch eines gleichzeitig an Sulfaten, Chloriden und Nitraten verhältnissmässig reichen Brunnenwassers nicht rathen können, weil sie ebenso sichere Merkzeichen für die Verunreinigung des Bodens sind und letzterer gelegentlich in seiner Oxydationsfähigkeit nachlassen, daher schädliche Auslaugungsstoffe in das Brunnenwasser gelangen lassen kann. Ohne Zweifel giebt für die Beurtheilung von Grund- bezw. Brunnenwasser in einem gut filtrirenden Boden, der erwiesenermaassen auf 4—5 m Tiefe keine Bakterien mehr durchtreten lässt, die von ärztlicher Seite in den letzten Jahren viel geschmähte chemische Analyse viel sicherere Anhaltspunkte als die bakteriologische Untersuchung; letztere hat nur bei Filtrationswasserwerken den Vorzug, um die Wirksamkeit der Filter zu überwachen; in den meisten Fällen werden chemische und bakteriologische Untersuchung Hand in Hand gehen müssen.

Ueber zwei trügerische Reaktionen.

Von

Dr. **Carl Amthor** in Strassburg i. E.

Reaktion auf Formaldehyd.

Nach einem Referat in dieser Zeitschrift[2]) haben Norman Leonard und H. Metcalfe Smith[3]) eine neue Reaktion auf Formaldehyd angegeben. Sie bekamen durch Erhitzen von Milch, welche Formaldehyd enthielt, mit koncentrirter Salzsäure Violettfärbung. W. W. Fisher machte die Bemerkung, dass die Färbung nicht nur bei Gegenwart von Formaldehyd, sondern auch von Borsäure in der Milch auftrete; die Reaktion käme vielleicht dem durch die beiden Konservirungsmittel veränderten Caseïn zu.

Hierzu bemerke ich, dass jede Milch, auch bei Abwesenheit von Borsäure oder Formaldehyd, beim Erhitzen mit starker Salzsäure (1,19 spec. Gew.) rothviolette Färbung giebt und dass das Eintreten derselben nicht die Gegenwart von Formaldehyd beweist. Es liegt nämlich hier eine Reaktion der Eiweisskörper vor, bei Gegenwart von Zucker (Rohrzucker, Milchzucker, Dex-

[1]) Das durch Reduktion von Nitraten durch Ferrosalze im Boden sich bildende Ammoniak kommt nur in seltenen Fällen in Betracht und wird durch den gleichzeitigen Eisengehalt des Wassers sich zu erkennen geben.

[2]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 899.

[3]) Analyst 1899, **24**, 86—87.

trose etc.) durch Erhitzen mit Salzsäure rothviolette bis violette Färbung zu geben.

Bei Verwendung saurer Milch, deren Zucker grösstentheils verschwunden ist, tritt die Färbung schwächer ein, wird aber sofort stärker, wenn man etwas Milchzucker zusetzt. Auch schon in der Kälte beobachtet man das Eintreten derselben: Fügt man zu Salzsäure einige Tropfen Milch und lässt über Nacht stehen, so entsteht deutliche, wenn auch schwächere Rothviolettfärbung, wie beim Erhitzen.

Beim Erhitzen von Fleisch oder Eiereiweiss mit Salzsäure entwickelt sich die Färbung schwach infolge äusserst geringen Zuckergehaltes, sie wird aber sofort sehr stark, wenn man Zucker zusetzt.

Die Färbungen sind, vorzüglich bei Verwendung von Milchzucker, recht beständig und halten sich tagelang.

Reaktion auf Sesamöl.

Da Butter geringe Mengen Milchzucker neben Eiweisskörpern enthält, so muss nach dem oben Gesagten beim Erhitzen von unfiltrirter Butter mit starker Salzsäure Violettfärbung eintreten. Dies ist in der That der Fall. Ist die Butter alt und der Milchzucker zersetzt, so erhält man die Reaktion gar nicht oder nur schwach, sie wird aber durch Zusatz von etwas Milchzucker sofort stärker.

Schüttelt man geschmolzene Butter, deren Caseïn nicht durch Filtriren entfernt ist, mit starker Salzsäure, so tritt öfters, ebenso wie bei Milch, schon beim Stehenlassen in der Kälte schwache rothviolette Färbung ein, die durch Erhitzen, besonders nach Zusatz von etwas Milchzucker, stärker wird.

Da es mir wahrscheinlich erschien, dass die Zucker-Eiweissreaktionen auf der Bildung von Furfurol aus den Zuckern beruhte, so versuchte ich, die Färbungen durch einfaches Hinzufügen von Furfurol und Salzsäure in der Kälte hervorzubringen. In der That traten dieselben unter diesen Umständen sofort auf, auch bei unfiltrirter Butter.

Wahrscheinlich sind manche Beobachtungen, wonach reine, keine sesamölhaltige Margarine enthaltende Butter mit Furfurol und Salzsäure schwache Rothfärbung gab, darauf zurückzuführen, dass die betr. Butter nicht durch Filtriren vollständig vom Caseïn befreit wurde.

Die amtliche Anweisung schreibt das Filtriren des geschmolzenen Butterfettes nicht vor. Es heisst . . . „so werden 5 ccm des geschmolzenen Butterfettes mit 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (ein Raumtheil farbloses Furfurol in 100 Raumtheilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rothfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen“, zum Schluss . . . „zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande nothwendig ist“.

Diese letztere Vorschrift ist unbedingt einzuhalten, aber ausserdem ist es unerlässlich, zur Vermeidung von Täuschungen Butterfett zu verwenden, welches durch Filtriren oder Lösen in Aether vollständig von Eiweisskörpern befreit wurde.

Vanillin in Weinessig.

Von

A. Stocký.

Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der böhmischen Hochschule in Prag.

Gelegentlich der Untersuchung verschiedener im hiesigen Handel vorkommender Essigsorten wurde bei einer Glycerinbestimmung ein Produkt erhalten, welches deutlich nach Vanillin roch. Auf Grund dieser Beobachtung habe ich eine grössere Menge desselben Essigs mit kohlensaurem Kalk abgedampft, den Rückstand mit Aether ausgelaugt und den Auszug auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei eine kleine Menge farbloser Krystalle zurückblieb, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Zur Identificirung wurden folgende Versuche angestellt:

Eine kleine Menge der Krystalle schied, mit ammoniakalischer Silberlösung geprüft, einen schönen Metallspiegel ab.

Eine Lösung in mässig koncentrirter Salzsäure mit Phloroglucin behandelt, gab einen kirschrothen Niederschlag von Phloroglucinvanilleïn[1]), der beim Waschen mit Wasser eine gelbe Färbung annahm. — Der Schmelzpunkt wurde zu 80° C. (unkorr.) gefunden.

Auch andere Essige, die in demselben Sinne geprüft wurden, lieferten dasselbe Ergebniss.

Ich hoffe in Kürze eingehender über das Vorkommen von Vanillin in Essigen berichten zu können.

Vergleichende Analyse einiger mit Alkohol stumm gemachter Naturweine vor und nach der Gährung.

Von

Jules Wolff in Paris.

Die Schwierigkeiten, denen man bei der Bestimmung des Extraktgehaltes zuckerhaltiger Weine begegnet, sind bekanntlich sehr gross. Die Werthe, welche man bei der Extraktbestimmung erhält, erschienen mir vielfach für normale Weine zu niedrig, so dass ich zu der Ansicht gelangte, dass die Bestimmung des Zuckers mit dieser Anomalie in Zusammenhang stehe. Wenn man dagegen die gezuckerten Weine der Gährung unterwarf, so waren die so er-

[1]) Etti, Monatshefte für Chemie 1882, 3, 640.

haltenen Extraktzahlen in der That normal. Es scheint hiernach sicher, dass die Bestimmung des Zuckers mit alkalischer Kupferlösung im Allgemeinen etwas **zu hohe Werthe liefert.** Wenn die Weine nur einige Decigramme Zucker in 100 ccm enthalten, ist der Fehler sehr gering; wenn sich aber 20 bis 25 g Zucker in 100 ccm Wein finden, wird der Fehler mit 1000 oder 2000 multiplicirt, und man erhält Differenzen, die zwischen 0,5 und 1 g in 100 ccm schwanken.

Um das immerhin langwierige Vergährenlassen des Weines zu umgehen, glaubte ich durch sorgfältige Bestimmung des Zuckers auf gewichtsanalytischem Wege nach Soxhlet den Zuckergehalt viel genauer feststellen zu können und hoffte, die Schwierigkeit auf diese Weise überwinden zu können; allein die Ergebnisse waren nicht merkbar verschieden, und ich habe daher diesen Weg wieder verlassen.

Zur Sicherstellung der hier mitgetheilten Beobachtungen habe ich eine Reihe vergleichender Analysen zuckerhaltiger Weine vor und nach der Gährung ausgeführt; die Analysen beziehen sich auf Naturweine, die durch Zusatz von Alkohol stumm gemacht worden waren.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Aus einem bestimmten Volumen Wein (400 oder 500 ccm) wurde der Alkohol durch Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt. Die entgeistete Flüssigkeit wurde mit Bierhefe versetzt und in einem Thermostaten bei etwa 26° C. der Gährung überlassen. Die Dauer der Gährung wechselt je nach der Beschaffenheit der Hefe; sie ist beendet, wenn die Hefe sich an dem Boden der Flasche abgesetzt hat. Alsdann wurde die Flüssigkeit aus dem Thermostaten herausgenommen, filtrirt und nach den üblichen Verfahren untersucht.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Laufende Nummer	Art der Weine	Mit Alkohol stumm gemachte natürliche Weine								Dieselben Weine nach der Vergährung								
		Zugesetzter Alkohol Volumprocent	Gesammt-Extrakt (Gramm in 100 ccm)	Korrigirter Extrakt[1]) (Gramm in 100 ccm)	Gesammtzucker (Gramm in 100 ccm)	Nichtflüchtige Säuren als Weinsäure berechnet (Gramm in 100 ccm)	Flüchtige Säuren als Essigsäure berechnet (Gramm in 100 ccm)	Weinstein (Gramm in 100 ccm)	Drehung (Saccharimeter von Soleil)	Aus dem Zucker entstandener Alkohol Volumprocent	Gesammt-Extrakt (Gramm in 100 ccm)	Korrigirter Extrakt[1]) (Gramm in 100 ccm)	Unvergohrener Zucker (Gramm in 100 ccm)	Nichtflüchtige Säuren als Weinsäure berechnet (Gramm in 100 ccm)	Flüchtige Säuren als Essigsäure berechnet (Gramm in 100 ccm)	Weinstein (Gramm in 100 ccm)	Drehung (Saccharimeter von Soleil)	[illegible]
1	Rothwein	14,0	16,42	1,52	15,0	0,35	0,07	0,24	— 29,4°	8,4	1,75	1,73	0,12	0,23	0,43	0,12	—1,2°	[illegible]
2	Rothwein	16,0	21,83	1,13	20,8	0,35	0	0,36	— 36,1°	10,4	2,93	1,86	1,17	0,23	0,31	0,16	—7,0°	[illegible]
3	Weisswein	14,4	20,32	1,22	19,2	0,32	0,07	0,32	— 36,5°	10,0	2,29	2,18	0,21	0,26	0,43	0,12	—1,2°	[illegible]
4	Weisswein	14,0	21,15	2,35	18,9	0,31	0	0,31	— 38,0°	10,3	1,93	1,90	0,13	0,24	0,20	0,16	—0,9°	[illegible]
5	Weisswein	14,4	19,27	3,01	16,36	0,35	0	0,24	— 23,7°	9,0	3,26	3,00	0,36	0,23	0,15	0,10	0	[illegible]
6	Weisswein	14,8	21,15	1,25	20,0	0,28	0,02	0,24	— 37,7°	10,8	2,245	2,10	0,25	0,28	0,21	0,16	—1,6°	[illegible]
7	Brauner Malaga	14,6	19,80	1,35	18,46	0,40	0,26	0,34	— 28,2°	8,0	4,145	3,51	0,63	0,35	0,55	0,13	—	[illegible]

[1]) Zuckerfreier Extrakt + 0,1 g Zucker.

Die vorstehende Tabelle beweist die Richtigkeit der oben gemachten Beobachtung. Man bemerkt auch, dass in den vergohrenen Weinen der Weinstein und ebenso die nichtflüchtigen Säuren, deren Werthe ja mit einander in naher Beziehung stehen, abgenommen haben. In der Mehrzahl der stumm gemachten Weine findet man keine flüchtigen Säuren, während die gleichen Weine nach der Gährung solche enthalten.

Alle Weine zeigen nach Maassgabe der Analyse den Charakter von Naturweinen, vielleicht mit Ausnahme des letzten, der in Bezug auf die flüchtigen Säuren und den Extraktgehalt Abweichungen aufweist. Sie enthalten nach der Formel von Gayon alle nahezu gleiche Mengen von Dextrose und Lävulose.

Das bei der Vergährung sich bildende Glycerin, etwa 0,5—0,6 g in 100 ccm, ist zu ungefähr $^3/_4$—$^4/_5$ beim Verdampfen des Extraktes flüchtig, so dass nur etwa 0,1—0,15 g im Extrakt zurückbleiben, und da Weinstein etwa in derselben Menge bei der Vergährung ausgeschieden wird, so sind die Fehler, welche hierdurch entstehen, keine sehr grossen.

Wenn auch die auf diese Weise gefundenen Extraktzahlen keine sehr genauen sind, so sind doch die Fehler in dem so gefundenen Extraktgehalt bei weitem nicht so gross wie bei den Extraktbestimmungen im unvergohrenen Weine.

Weiterhin bieten auch die obigen Analysenergebnisse einen Beitrag zur Erkenntniss der Zusammensetzung zuckerreicher Weine vor und nach der Vergährung.

Referate.

Allgemeine Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

M. Klimmer: Ueber Lilienfeld's Peptonsynthese. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **60**, 280—285.

Lilienfeld will durch Kondensation von Phenol mit Amidoessigsäure, Asparagin oder p-Amidobenzoësäure in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, glasiger Phosphorsäure oder Metaphosphorsäure, Phosphorpentachlorid, Phosphorsulfochlorid oder Phosphorpentoxyd „mit voller Sicherheit“ Pepton bezw. Peptonchlorhydrat erhalten haben (Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 66, 69; Chem.-Ztg. 1899, **23**, 89, 589; diese Zeitschr. 1899, **2**, 920). Der Verf. hat das Kondensationsprodukt nach der Lilienfeld'schen Vorschrift hergestellt und gefunden, dass dasselbe leicht wieder in seine Komponenten zu zerlegen ist und die Biuretreaktion nicht giebt. Dieses vom wirklichen Pepton grundverschiedene Verhalten beweist, dass das Lilienfeld'sche Kondensationsprodukt kein Pepton ist. *A. Hebebrand.*

W. Vaubel: Ueber die Molekulargrösse der Eiweisskörper. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **60**, 55—71.

Die Erkenntniss von der Wichtigkeit der Bestimmung der Molekulargrösse der Eiweisskörper hat viele Forscher bewogen, Untersuchungen in dieser Richtung auszuführen. Der Verf. giebt einen historischen Ueberblick über diese Arbeiten und führt die nachstehenden Wege an, welche man zur Erforschung der Molekulargrösse der

Eiweisskörper einschlagen kann und welche auch benutzt worden sind: 1. Bestimmung nach der Gefrierpunkts- und nach der Siedepunktsmethode. 2. Bestimmung aus den salzartigen Verbindungen der Eiweisskörper, speciell aus den Metallverbindungen. 3. Bestimmung aus dem Schwefelgehalt. 4. Bestimmung aus der Einführung von Substituenten, speciell der Halogene. 5. Bestimmung aus der Menge der Spaltungsprodukte. Der Verf. bespricht die Mängel und Fehlerquellen der einzelnen Methoden und giebt am Schlusse eine nachstehend wiedergegebene Zusammenstellung aller der Berechnungen, die für die sichersten angesehen werden können.

Bezeichnung der Eiweisskörper	Molekulargrösse	Bestimmungs-Methode
Oxyhämoglobin aus Pferdeblut	16 730	Eisen- und Schwefelgehalt.
do. do. do.	15 000	Schwefelgehalt.
do. do. Hundeblut	16 513	Eisen- und Schwefelgehalt.
Globin (Zinoffsky)	16 086	Schwefelgehalt.
do. (Jaquet)	15 870	do.
do. (Schulz)	15 000	do.
Krystall. Serumalblumin	5 100	do.
do. do.	5 135	Jodgehalt.
do. do.	4 572	do.
Muskeleiweiss	4 572	do.
do.	5 135	do.
Krystalloide der Paranuss	5 634	Magnesiumverbindung.
Proteïd der Kürbissamen	8 848	do.
do. do.	5 257	do.
Konglutin	6 200	Tyrosin.
do.	6 690	Arginin.
do.	5 050	Asparaginsäure.
Eiereiweiss	4 618	Kupfergehalt.
do.	4 836	Silbergehalt.
do.	4 618	Platingehalt.
do.	5 000	Schwefelgehalt.
do.	5 400	do.
do.	5 170	Schwefelgehalt bei 4 Atomen Jod.
do.	6 400	Gefrierpunktsmethode.
do.	6 542	Jodgehalt bei 4 Atomen Jod.
Kaseïn	6 542	Jodgehalt bei 4 Atomen Jod.
do.	6 500	Arginin 0,25 %.

A. Hebebrand.

H. Ritthausen: Löslichkeit von Eiweisskörpern in Glycerin. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **59**, 479—480.

Der Verf. weist darauf hin, dass die Löslichkeit der Globuline aus Hanf- und Ricinussamen in Glycerin, über welche er bereits im Jahre 1882 berichtet hat, neuerdings von Osborne bestätigt worden ist. Da nach den Untersuchungen von v. Wittich die Enzyme des Magens und der Bauchspeicheldrüse in reichlicher Menge in Glycerin löslich sind, so darf nach dem Verf. der Nachweis der Löslichkeit von Proteïnkörpern in Glycerin als weitere Stütze der Annahme von der Proteïnnatur der Enzyme gelten.

A. Hebebrand.

Arthur Wichmann: Ueber die Krystallformen des Albumins. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 575—593.

Der Verf. bespricht die auf die Krystallisation der Albumine bezügliche Litteratur und theilt seine eigenen Erfahrungen und Arbeiten über den Gegenstand mit. Hervorzuheben ist die grosse Fähigkeit der Albuminkrystalle, einem Schwamme gleich fremde Substanzen in gelöstem Zustande in sich aufzunehmen. Eine chemische Bindung dieser Substanzen ist ausgeschlossen. Auch die von Harnack beobachteten krystallisirten Doppelverbindungen des Albumins mit schwefelsaurem Ammon sind nichts anderes als Krystalle des Ammoniumsulfats, denen Theilchen des Albumins eingelagert sind. Die Untersuchungen des Verf.'s betrafen das Eieralbumin, Serumalbumin und Laktalbumin. Bezüglich des Serumalbumins tritt der Verf. den Ansichten von Gürber und Michel entgegen, welche nach den Krystallformen auf vier verschiedene krystallisirbare Albumine schlossen. Das krystallisirbare Serumalbumin ist vielmehr als ein durchaus einheitlicher Körper aufzufassen. Dasselbe ist sehr wahrscheinlich dem hexagonalen Krystallsystem zuzutheilen. Ob das Eier- und Laktalbumin auch zu diesem System gehören ist fraglich, da es bisher nicht gelungen ist, grössere Krystalle dieser Eiweisskörper zu erhalten. Da indessen die optischen und chemischen Eigenschaften der 3 Albumine übereinstimmen, so ist anzunehmen, dass auch das Eier- und Laktalbumin hexagonal krystallisiren. Der Verf. bezeichnet die beiden Modifikationen der Albumine, die krystallinische, in Wasser lösliche und die amorphe, in Wasser unlösliche, als α- und β-Albumin.

A. Hebebrand.

Carl Th. Mörner: Beitrag zur Kenntniss einiger Eigenschaften des Glutins. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 471—523.

Da die Chemie des Glutins, besonders was die Reindarstellung, die elementare Zusammensetzung, die Färbungs- und Fällungsreaktionen sowie die Gelatinirung anbetrifft, noch manche Lücken aufweist, hat der Verf. das Studium des Glutins aufgenommen und ist zu den folgenden Resultaten gelangt: Zur Reindarstellung des Glutins wäscht der Verf. die Handelsgelatine mit ätherhaltigem Wasser, dann mehrere Wochen lang mit verdünnter Kalilauge (bis zu 1 %-ig), wieder mit ätherhaltigem Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure und schliesslich nochmals mit Wasser aus. Nachdem die stark gequollene Gelatine durch Alkohol gehärtet worden ist, kann sie durch Lösen in Wasser, Filtriren, Ausfällen mit Alkohol, Trocknen, Ausziehen mit Aether weiter gereinigt werden. Eine Veränderung erleidet das Glutin durch die Behandlung mit verdünnten Alkalien nicht. Den Schwefelgehalt seiner auf diese Weise gereinigten Glutinpräparate aus Gelatine fand der Verf. zu 0,2 %. Er nimmt an, dass es in Bezug auf die Grösse des Schwefelgehalts zwei Arten Kollagen bezw. Glutin giebt, von denen die eine nur halb so viele Schwefelatome wie die andere enthält. Der Schwefel des Glutins ist sehr fest gebunden. Selbst bei energischer Behandlung mit Königswasser wird nur ein kleiner Theil oxydirt, während der Rest anscheinend in Methylsulfonsäure übergeht.

Bezüglich des Verhaltens des Glutins gegen Millon's Reagens ist der Verf. der Ansicht, dass die Farbreaktion nicht, wie manche Forscher annehmen, auf eine Verunreinigung mit Eiweisssubstanzen zurückzuführen, sondern dem Glutin eigenthümlich ist. Durch Ferrocyankalium und Essigsäure wird das Glutin bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln gefällt. Die nichtgelatinirende Form des Glutins (β-Glutin) und die weiteren Umwandlungsprodukte (Gelatose, Glutinpepton) werden nicht gefällt.

Die weiteren Versuche des Verf.'s über die Gelatinirung des Glutins ergaben im Gegensatz zu andern Angaben, dass die Gelatinirungsfähigkeit mit der Verminderung des Aschengehalts nicht abnimmt. Das Vorhandensein der Neutralsalze Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorkalium und besonders des Jodkaliums behindert das Eintreten der Gelatinirung. Eine Digestion mit diesen Salzen wirkt weder fördernd noch hemmend auf die Gelatinirung. Die gegentheiligen Behauptungen von Dastre und Floresco, betreffend die „Salzdigestion des Glutins", sind irrthümlich. Die durch die Gegenwart von Salzen hervorgerufene Beschränkung des Gelatinirungsvermögens beruht nicht auf einer chemischen Veränderung des Glutins. *A. Hebebrand.*

Th. Richard Krüger: Zur Kenntniss der Nukleone. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 530—534.

Der Verf. untersuchte das Verhalten des Muskel- und Milchnukleons gegen Salzlösungen, Pepsin und Trypsin. Die mit eiweiss- und phosphatfreien Fleischextrakten angestellten Versuche ergaben, dass durch das Aussalzen mit Kochsalz und Bittersalz bei gewöhnlicher Temperatur der Nukleonstickstoff nicht wesentlich vermindert wird, während Aussalzen mit Ammoniumsulfat eine Abnahme desselben herbeiführte. Auch Pepsin verursachte eine Verminderung des Nukleonstickstoffs. Das Milchnukleon unterschied sich dadurch wesentlich vom Muskelnukleon, dass nach dem Sättigen von Molken mit Ammonsulfat bei Wasserbadtemperatur eine Fällung der Nukleone nicht mehr zu erzielen war. Auch durch die tryptische Verdauung wurde der Nukleonstickstoff stark vermindert. *A. Hebebrand.*

E. Zunz: Ueber den quantitativen Verlauf der peptischen Eiweissspaltung. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 132—173.

In einer früheren Abhandlung (Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 219—249; diese Zeitschr. 1900, **3**, 40) hat der Verf. gezeigt, dass das von A. Bömer (Zeitschr. analyt. Chem. 1895, **34**, 562 u. diese Zeitschrift 1898, **1**, 106) zur Fällung der Albumosen empfohlene Zinksulfat ebenso gut auch zur fraktionirten Abscheidung der peptischen Verdauungsprodukte geeignet ist wie Ammonsulfat. Der Verf. hat in Fortsetzung seiner Arbeiten planmässige Versuche angestellt, an der Hand der erwähnten Methode die Menge der im Verlaufe der Pepsinverdauung auftretenden einzelnen Spaltungsprodukte zu bestimmen. Die Versuche wurden mit krystallisirtem Serumalbumin, Kaseïn, krystallisirtem Eieralbumin und Serumglobulin angestellt. Als Verdauungsflüssigkeit diente eine 0,3 %-ige Salzsäure, welcher auf 500 ccm Flüssigkeit 0,2 g reinstes Pepsin (Grübler) zugesetzt wurde. Der Stickstoff wurde nicht in den einzelnen Fraktionen bestimmt, sondern in der Verdauungsflüssigkeit vor und nach Abscheidung der Albumosen, welches Verfahren nach der Ansicht des Verf.'s bequemer ist und schneller zum Ziele führt. In Bezug auf die Ausfällung der einzelnen Albumosen sei auf die mehrere Tabellen und graphische Darstellungen enthaltende Originalarbeit verwiesen. Es seien hier nur kurz die Resultate der Arbeit mitgetheilt.

Das Pepton Witte ist, wie die Vorversuche ergaben, von sehr wechselnder Zusammensetzung. 20—36 % vom Gesammtstickstoff sind in den sogenannten primären Albumosen, 4—6,2 % in der Deuteroalbumose A, 2,8—11,5 % in der Deuteroalbumose B, 10,1—28,7 % in der Deuteroalbumose C, im Ganzen 47—69,3 % in den Albumosen überhaupt vorhanden, während der Rest des Stickstoffs zum Theil auf Pepton, zum Theil auf andere stickstoffhaltige Substanzen entfällt.

Als „primäre“ Spaltungsprodukte sind alle diejenigen zu bezeichnen, welche direkt aus dem unveränderten Eiweiss oder aus dem Acidalbumin hervorgehen. Auch ein Theil der Deuteroalbumosen gehört zu den primären Produkten. Dagegen kann über die sekundäre Natur der Deuteroalbumose C und der Peptone kein Zweifel obwalten. Die Ansicht Schrötter's, dass bei der Einwirkung von Säuren das Eiweiss nicht erst in Albumosen und dann in Peptone zerfällt, sondern gleichzeitig in Albumosen und Peptone, konnte der Verf. demnach nicht bestätigen.

Sehr bald nach Beginn der Verdauung wird ein erheblicher Theil des Eiweissstickstoffs in Form von die Biuretreaktion nicht mehr gebenden Körpern abgespalten. Zum Theil gehen dieselben bei längerer Verdauung in Substanzen über, welche durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Die Peptone sind nicht das Endprodukt der Verdauung. Ihre Menge steht derjenigen der unbekannten, die Biuretreaktion nicht mehr gebenden Produkte nach.

Im Verlaufe des Verdauungsprocesses wird eine gewisse Menge Stickstoff vom Eiweissmolekül als Ammoniak oder in Form einer Verbindung abgespalten, die beim Erhitzen mit Magnesia Ammoniak abgiebt. *A. Hebebrand.*

Ernst P. Pick: Zur Kenntniss der peptischen Spaltungsprodukte des Fibrins. I. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 219—287.

Wie der Verf. in einer früheren Abhandlung (Zeitschr. physiol. Chem. 1897, **24**, 246 — 276; diese Zeitschr. 1898, **1**, 260) mitgetheilt hat, lassen sich aus dem Pepton (Witte) durch Fällen mit Ammonsulfat vier Albumosenfraktionen isoliren. Es erschien für die Aufklärung der Konstitution der Eiweisskörper wünschenswerth, die einzelnen Fraktionen chemisch zu charakterisiren und ihren genetischen Zusammenhang festzustellen. In der vorliegenden Abhandlung theilt der Verf. seine in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen der ersten Fällungsprodukte, der sogenannten primären Albumosen, Hetero- und Protoalbumose, mit.

Die Methode von Kühne und Chittenden (Zeitschr. Biolog. 1884, [N. F.] **2**, 16, 32), die Trennung der primären Albumosen mit Hülfe der Dialyse zu bewirken, erwies sich nicht als ganz zuverlässig. Auch die eigenen Versuche des Verf.'s, das Gemenge durch fraktionirte Fällung mit Ammonsulfat zu zerlegen, gaben keine sicheren Resultate, dagegen führte die Verwendung von Alkohol zum Ziel. Eine möglichst koncentrirte warme Lösung des Peptons (Witte) wurde mit dem doppelten Volumen 95 %-gen Alkohols versetzt und in der Kälte mindestens 5 — 6 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich etwa 70 % des Ausgangsmaterials abgeschieden. Die alkoholische Lösung wurde auf Protoalbumose, der Niederschlag auf Heteroalbumose verarbeitet. Bezüglich der Details der Darstellung und Reinigung dieser Substanzen sei auf das Original verwiesen. Des Weiteren theilt der Verf. die Eigenschaften, Zusammensetzung und das Verhalten der beiden Albumosen mit. Die Elementaranalyse ergab die nachstehenden Zahlen; die Zusammensetzung des Fibrins nach Hammarsten ist zum Vergleich mit angeführt.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
Heteroalbumose	55,12 %	6,61 %	17,98 %	1,22 %	19,07 %
Protoalbumose	55,64 %	6,80 %	17,66 %	1,21 %	18,69 %
Fibrin nach Hammarsten	52,68 %	6,83 %	16,91 %	1,10 %	22,48 %

Die Prüfung der Bindungsweise des Stickstoffs in den beiden primären Albumosen nach der Methode von Hausmann (Zeitschr. physiol. Chem. 1898, **27**, 95; diese

Zeitschr. 1899, 2, 657) ergab folgende Vertheilung des Stickstoffs in Procenten des Gesammtstickstoffs:

	Amid-Stickstoff	Monamino-Stickstoff	Diamino-Stickstoff
Heteroalbumose	6,45 %	57,40 %	38,93 %
Protoalbumose	7,14 %	68,17 %	25,42 %

Die mit Säuren, Alkalien und Verdauungsfermenten ausgeführten Spaltungsversuche der Albumosen ergaben ausser der in der vorstehenden Tabelle zum Ausdruck kommenden Verschiedenheit der quantitativen Zusammensetzung noch die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Heteroalbumosen reichlich Leucin und erhebliche Mengen Glykokoll, die Protoalbumosen dagegen reichlich Tyrosin, Jndol und Skatol, aber wenig Leucin und kein Glykokoll lieferten. Hervorzuheben ist ferner, dass beide Albumosen im Gegensatz zur Muttersubstanz, dem Fibrin, kohlenhydratfrei sind und nur leicht abspaltbaren Schwefel enthalten. Sie enstehen aus Fibrin nebeneinander, aber nicht eine aus der andern.

Als wichtiges Ergebniss der Arbeiten des Verf.'s ist ferner hervorzuheben, dass die von Kühne und seinen Schülern aufgestellte Hypothese, dass die Bildung der Proto- und Heteroalbumose derjenigen der übrigen peptischen Produkte vorausgehen müsse, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Diese Errungenschaft steht in bester Uebereinstimmung mit den von Zunz (siehe das vorstehende Referat) an anderm Material und nach andern Methoden erhaltenen Resultaten. *A. Hebebrand.*

M. Siegfried: Ueber Antipepton. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, 27, 335—347.

Das von Kühne und seinen Schülern als Spaltungsprodukt des Eiweisses bei der Trypsinverdauung erhaltene Antipepton ist vom Verf. früher als identisch oder nahe verwandt mit der von ihm entdeckten Fleischsäure angesehen worden. Kutscher (Zeitschr. physiol. Chem. 1898, 25, 195; 26, 110; diese Zeitschr. 1899, 2, 360) dagegen hat gezeigt, dass das Antipepton keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Basen (Arginin, Histidin u. a.) und Amidosäuren (Asparaginsäure) ist. Der Verf. hat die Arbeiten von Kühne und seine eigenen wieder aufgenommen bezw. fortgesetzt und versucht, das Antipepton aus den Verdauungsprodukten des Fibrins zu isoliren. Die Ergebnisse der Versuche zur Reindarstellung des Antipeptons durch Fällen von Eisenverbindungen in ammonsulfatgesättigten Lösungen deutet der Verf. dahin, dass bei der tryptischen Verdauung aus dem Eiweiss ein Antipepton entsteht, welches durch Ammonsulfat nicht aussalzbar ist, eine starke Biuretreaktion, aber nicht die Millon'sche Reaktion giebt und schwefelfrei ist. Es ist wahrscheinlich, dass das Antipepton den ausgeprägten Charakter einer Säure von derselben oder sehr ähnlicher Zusammensetzung wie die Fleischsäure besitzt. Vergl. auch das folgende Referat. *A. Hebebrand.*

Fr. Kutscher: Ueber das Antipepton. III. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, 28, 88—97.

In Fortsetzung seiner Arbeiten (Zeitschr. physiol. Chem. 1898, 25, 195; 26, 110; diese Zeitschr. 1899. 2, 360) über das „Antipepton" theilt der Verf. mit, dass es ihm gelungen ist, aus dem das Antipepton zusammensetzenden Gemisch von Basen und Säuren nun auch das Lysin abzuscheiden. Neben dieser Base, Histidin und Arginin, findet sich in den Produkten der tryptischen Verdauung des Fibrins auch ein optisch inaktives Arginin, welches der Verf. in der Form des Nitrates isoliren konnte.

Des Weiteren wendet sich der Verf. gegen die Arbeiten von Siegfried (Siehe das vorstehende Referat.) und betont, dass die Theorie Kühne's von einem Anti-

pepton, das seinem Gewichte nach die Hälfte des in Verdauung gegebenen Eiweisses ausmachen und das nach Siegfried eine einbasische Säure der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$ sein soll, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Bei energischer Trypsinverdauung des Eiweisses treten als Endprodukte dieselben Körper auf, welche auch bei der Einwirkung starker Schwefelsäure entstehen, während die Peptone nur Zwischenstufen bilden. *A. Hebebrand.*

E. Riegler: Ueber das Verhalten der Eiweisskörper, der Albumosen und der Peptone zu p-Diazonitranilin. — Wien. med. Bl. 1899, **22**, 811; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 341.

p-Diazonitranilin, oder richtiger p-Diazonitrobenzol, giebt in Gegenwart von freiem Alkali mit Albumin, Globulin, Nukleïn, Albumosen und Hemialbumosen gelborange, mit Peptonen und Kaseïn braune Kondensationsprodukte, welche in Alkalien und in Chloroform löslich sind. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit Alkalien scheiden sich violette Nädelchen ab. *A. Hebebrand.*

E. Salkowski: Ueber die Bildung von Skatolessigsäure bei der Eiweissfäulniss. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 302—305.

Die Skatolessigsäure ist von Nencki in den vom Rauschbrandbacillus bei Abschluss von Sauerstoff gebildeten Produkten entdeckt worden. Wie der Verf. gefunden hat, bildet sich dieselbe aber auch zuweilen an Stelle der gewöhnlich entstehenden Skatolkarbonsäure bei der Fäulniss des Fibrins. Sie ist demnach nicht ausschliesslich das Produkt anaërober Bakterien. Charakteristisch für die bei 133—134° schmelzende Säure ist, wie Nencki beobachtet hat, die Reaktion mit Kaliumnitrit und Essigsäure, welche Reagentien zur Bildung einer unlöslichen gelben, krystallisirenden Nitrosoverbindung Veranlassung geben. *A. Hebebrand.*

E. Salkowski: Ueber eine langsam verlaufende Eiweissspaltung. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 305—316.

Beim längeren Aufbewahren von Fibrin unter Chloroformwasser findet allmählich eine Zersetzung statt unter Bildung von Albumosen, Peptonen, Leucin, Tyrosin und einer Substanz mit stark reducirenden Wirkungen. Diese langsam vor sich gehende Zersetzung des Fibrins ist nicht auf die Thätigkeit von Bakterien zurückzuführen, da die Flüssigkeit steril war, sondern muthmaasslich auf die Wirkung der vom Verf. im Muskelgewebe nachgewiesenen Fermente. Ob die reducirende Substanz, welche bei der Einwirkung von Hefe Alkohol und Kohlensäure bildet, Zucker ist, konnte mit Sicherheit noch nicht festgestellt werden. *A. Hebebrand.*

E. Salkowski: Zur Frage über den Einfluss der Kohlenhydrate auf die Eiweissfäulniss. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 316—319.

Der Verf. hat durch den Versuch festgestellt, dass mit Rohrzucker gesättigtes Blut beim Aufbewahren keine Fäulnisserscheinungen zeigt. Das Gemisch erwies sich bakterienfrei, liess aber, unter dem Mikroskop betrachtet, Schimmelpilzfäden und -Sporen rkennen. Als eine Folge der Einwirkung der Schimmelpilze auf den Rohrzucker ist wohl 'ie nicht unbedeutende Menge an Essigester, Alkohol und Essigsäure anzusehen, welche ı dem Gemisch vom Verf. nachgewiesen werden konnte. *A. Hebebrand.*

'ictor Syniewski: Ueber die Konstitution der Stärke. — Liebig's Annal. Chem. 1899, **309**, 282—315.

Einleitend bespricht der Verf. die von Nägeli, Arthur Meyer, Brown und Iorris, Scheibler und Mittelmeier, Lintner und Düll aufgestellten Theorien

über die Zusammensetzung der Stärke und den Aufbau des Stärkemoleküls. Keine dieser Theorien kann Anspruch auf allgemeine Richtigkeit erheben. Der Verf. hat daher weitere Untersuchungen über die Zusammensetzung der Stärkekörner, über die Veränderung derselben bei der Einwirkung von kochendem Wasser bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck, über die Einwirkung von Kalilauge und von Natriumsuperoxyd sowie über die diastatische Verzuckerung der Stärke ausgeführt. Die Resultate seiner bisherigen Untersuchungen fasst der Verf. wie folgt zusammen. 1. Die Kartoffelstärkekörner bestehen aus einer einheitlichen Substanz, der die empirische Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zukommt. 2. Bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke hat man zwei Arten des hydrolytischen Processes zu unterscheiden: Karbinolhydrolyse und Karbonylhydrolyse, je nachdem durch Anlagerung der Elemente von Wasser eine Anhydridbindung zwischen zwei Karbinolgruppen oder zwischen zwei Gruppen, von denen wenigstens eine Carbonyl ist, gelöst wird. 3. Die aus Kartoffelstärke durch kochendes Wasser bei gewöhnlichem und bei höherem Druck, durch Kalilauge oder Natriumsuperoxyd erhaltenen Körper, die auf Fehling'sche Lösung nicht reducirend wirken, entstehen durch Karbinolhydrolyse. 4. Das einfachste karbinolhydrolytische Produkt ist das Amylogen, das die Zusammensetzung $C_{54}H_{96}O_{48}$ hat. Das Molekül der Stärke und aller zwischen Stärke und Amylogen stehenden karbinolhydrolytischen Produkte der Stärke besteht aus einer grossen, vorläufig unbestimmbaren Anzahl von Amylogenmolekülen, die unter einander anhydridartig verbunden sind. Diese Bindungen finden zwischen Karbinolgruppen statt. 5. Die Zusammensetzung aller dieser Körper kann durch nachstehende allgemeine Formel ausgedrückt werden: $(C_{54}H_{96}O_{48})_n - (3n - x)H_2O$, in welcher n unbekannt und x von 0 bis 3 n veränderlich ist. 6. Das Amylogen ist derart zusammengesetzt, dass darin drei Maltosereste mit einem 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Dextrinrest verbunden sind. Der Dextrinrest besteht aus drei Glukoseresten, von denen zwei als Isomaltoserest darin enthalten sind. 7. Bei der Hydrolyse eines Amylogens werden im ersten Stadium alle Maltosemoleküle nach einander abgespalten und der Dextrinrest bleibt zurück. Bei längerer Einwirkung des Malzauszuges wird dieser Dextrinrest in Isomaltose und Glukose gespalten und die Isomaltose giebt dann schliesslich auch Glukose. 8. Bei der diastatischen Hydrolyse des Amylogens entstehen Zwischenprodukte. Diese Hydrolyse kann in den einzelnen Stadien durch nachfolgende Gleichungen dargestellt werden:

$$\underset{\text{Amylogen}}{C_{18}H_{27}O_{12} . O_3(C_{12}H_{23}O_{11})_3} + 2H_2O = \underset{\text{Dextrinrest I}}{C_{18}H_{30}O_{14} . O_2(C_{12}H_{23}O_{11})_2} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Dextrinrest I}}{C_{18}H_{30}O_{14} . O_2(C_{12}H_{23}O_{11})_2} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest II}}{C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{23}O_{11}} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Dextrinrest II}}{C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{23}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrinrest III}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Dextrinrest III}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Isomaltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Isomaltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{2C_6H_{12}O_6}$$

9. Die diastatische Zersetzung der aus vielen Amylogenmolekülen bestehenden karbinolhyrolytischen Produkte der Stärkesubstanz liefert eine grosse Menge Zersetzungsprodukte von Dextrincharakter, von denen diejenigen, welche nur die Dextrinreste I, II und III enthalten, als typische gelten können.

Am Schlusse seiner Mittheilungen schlägt der Verf. vor, die Nomenklatur der Abbauprodukte der Stärke im Sinne der von ihm gewonnenen Resultate zu ändern.

Die Bezeichnung Dextrin soll allen durch Hydrolyse aus Stärke erhaltenen Produkten, mit Ausnahme der Zucker, zukommen. Diejenigen Dextrine, welche aus Stärke durch Karbinolhydrolyse allein entstanden sind, die also Fehling'sche Lösung nicht reduciren und mit Jodjodkalium Blaufärbung geben, werden als Amylodextrine bezeichnet. Aus diesen entsteht nach Abspaltung aller Maltosemoleküle das Grenzdextrin und aus diesem letzteren nach Abspaltung von Glukoseresten die Glukodextrine. Die zwischen den Amylodextrinen und dem Grenzdextrin liegenden, noch abspaltbare Maltosereste enthaltenden Dextrine werden als Maltodextrine bezeichnet. *A. Hebebrand.*

H. Pottevin: Ueber die Verzuckerung der Stärke. — Ann. Inst. Pasteur 1899, **13**, 665—668; Chem. Centrbl. 1899, II, 644—645.

Der Verf. führte die Invertirung der Stärke mit einer durch Alkohol gereinigten Amylase aus und trennte die verschiedenen Dextrine durch fraktionirte Fällung mit Alkohol. Nach dem Verf. stellen die Umwandlung der Stärke in Dextrin und die des Dextrins in Zucker zwei völlig von einander verschiedene Erscheinungen vor, bedingt durch besondere Eigenschaften der Amylase, welche man als ein Gemenge einer Dextrin bildenden und einer Zucker bildenden Diastase auffassen kann. Bei der Invertirung der Stärke dextrinisiren und saccharificiren sich die weniger zusammenhängenden Theile des Stärkekorns und des Kleisters schnell, die mehr kohärenten Theilchen dagegen langsam. Letztere liefern die nicht mehr angreifbaren, bei der Verzuckerung schliesslich zurückbleibenden Dextrine. *A. Hebebrand.*

H. Pottevin: Ueber das Maltodextrin. — Ann. Inst. Pasteur 1899, **13**, 728—734; Chem. Centrbl. 1899, II, 864.

Nach früheren Untersuchungen des Verf.'s entstehen bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke nur nichtreducirende Dextrine und Maltose. Da andere Forscher die Bildung von Zwischenprodukten annehmen, deren Verhalten immer Gemischen von Maltose und Dextrin in gewissen Verhältnissen entspricht, so hat der Verf. das Studium dieser Substanzen aufgenommen und zunächst das Maltodextrin geprüft unter Zugrundelegung der Arbeiten von Herzfeld sowie von Brown und Morris. Das Maltodextrin der letzteren erwies sich als ein Gemenge von Dextrin und Maltose in bestimmten Verhältnissen. Die Behauptung von Brown und Morris, dass man das Maltodextrin mit Alkohol nicht spalten könne, und dass man es aus seinen Lösungen als homogene Substanz zurückerhalte, konnte der Verf. nicht bestätigen. *A. Hebebrand.*

H. Pottevin: Ueber Isomaltose. — Ann. Inst. Pasteur 1899, **13**, 796—800; Chem. Centrbl. 1899, II, 1023.

Aus den Untersuchungen des Verf.'s ist besonders hervorzuheben, dass er bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein künstliches Gemenge von reiner Maltose und einem nicht reducirend wirkenden in 70 %-igem Alkohol löslichen Dextrin Osazone in den verschiedensten Krystallformen erhielt, deren Schmelzpunkte von dem des Maltosazons bedeutend abwichen. Die Eigenschaften dieser Osazone entsprachen mehr denen des Isomaltosazons. Der Verf. meint, die Existenz der Isomaltose wäre nur konventionell anzuerkennen, und die Auffassung von O'Sullivan wäre richtig, wonach sich bei der Verzuckerung ausschliesslich Maltose und nichtreducirende Dextrine bilden. *A. Hebebrand.*

Otto Hehner und **W. P. Skertchly:** Die Bestimmung der Pentosane und ihre Anwendung zur Analyse der Nahrungsmittel. — Analyst 1899, **24**, 178—183.

Verff. glauben, dass die Ermittelung der Pentosane für die Beurtheilung der Nahrungsmittel sich in manchen Fällen mit Vortheil dürfte verwenden lassen. In nachstehender Tabelle finden sich die von den Verff. nach der in König's „Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 1898" aufgenommenen Methode erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Bezeichnung der Nahrungsmittel.	Pentosane %	Rohfaser %	Wasser %
Mehl, schwarzer Senf	3,03	2,94	—
- weisser -	3,33	3,83	—
Schalen von weissem Senfsamen	7,30	7,01	—
Senfkleie	9,52	10,95	—
Roher Kaffee	2,86	—	—
Reiner gebrannter Kaffee	2,50	7,36	—
Kaffee mit 32 % Cichorie	2,71	—	—
Beste hochgetrocknete belgische Cichorienwurzel	5,14	5,47	5,51
Dieselbe 5 Minuten geröstet	5,55	6,57	6,17
- 10 - -	5,16	6,87	3,95
- 15 - -	4,80	8,67	3,73
- 23 - -	5,56	11,50	3,28
Pfefferschalen	10,24	14,68	—
Schwarzer Pfeffer	4,58	9,91	—
Reiner weisser Pfeffer	1,68	5,54	—
Van Houten's Kakao	2,00	6,00	—
Cadburg's Kakao	1,82	7,15	—
Kakaoschalenpulver	8,03	11,95	—
	8,98	—	—
Agar-Agar	25,92	0,28	—
Arrow-root aus St. Vincent	0,51	—	—

Diese Zahlen bestätigen die Vermuthung, wie auch nicht anders zu erwarten war, dass bei den Samen die Hülsensubstanz reicher an Furfurol gebenden Substanzen sein muss als die Kernsubstanz. Besonders versucht Verf. diese Beziehungen für die Untersuchung und Beurtheilung des Kakaopulvers und der Chokolade verwendbar zu machen. Aus einer Anzahl mitgetheilter Bestimmungen von Kakaopulver und Chokolade mit und ohne Zusatz von Schalen ist auch ersichtlich, dass in der That die Furfurolzahl hierfür brauchbar ist. Während die besten Sorten Kakao 6 — 7 % Rohfaser enthalten, und Kakaoschalenpulver etwa 12 %, schwankt die Furfurolzahl zwischen 2 — 9 %, ist also ein empfindlicherer Indikator als die Rohfaserzahl für die Bestimmung der Menge der Kakaoschalen. *J. Mayrhofer.*

A. Halenke: Ueber die Beurtheilung von Kupfer, Zink, Blei und Zinn in Lebensmitteln u. s. w. — Mittheilungen aus der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Würzburg. 1899, 55—62. (Berlin, J. Springer.)

Die in Frage stehenden Metalle finden sich theils als Bestandtheile von Verpackungen und Umhüllungen für Nahrungs- und Genussmittel, theils als accessorische

Bestandtheile oder Verunreinigungen letzterer selbst, und theils als Bestandtheile von Verbrauchsgegenständen, und zwar entweder in ihrer ursprünglichen Form, oder in Form von Oxyden und Salzen. Bei ihrem Vorkommen handelt es sich weniger um eine chemische Frage, da die Bestimmungsmethoden durchaus genügend ausgebildet sind, als vielmehr um die Frage der Beurtheilung, ob und wieweit die betreffenden Metalle in den einzelnen Fällen zulässig sind; physiologische und Nahrungsmittelchemie müssen hier Hand in Hand gehen. Die Frage bezüglich der physiologischen Wirkungen kann nicht einmal für Kupfer und Blei, geschweige denn für Zinn und Zink als abgeschlossen erachtet werden, und wegen der mangelhaften Erfahrung in dieser Hinsicht sind auch in der einschlägigen Gesetzgebung Lücken zu finden. Der § 12 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 ist ganz allgemein gehalten und knüpft die angedrohte Strafe an die Voraussetzung, dass vorhandene Metalle die Gesundheit schädigen. Bezüglich des Gesetzes vom 25. Juni 1887 wäre eine bestimmtere Fassung einiger Punkte wünschenswerth, so z. B. die Ziffer 3 in § 1, wonach die Glasur oder Emaille der Ess-, Trink- und Kochgeschirre bei halbstündigem Kochen an 4 %-ige Essigsäure kein Blei abgeben soll. Die meisten Emaillegeschirre entsprechen dieser Anforderung, doch kommen auch Emaillen vor, worin das Zinnoxyd durch Zinkoxyd zum Theil vertreten ist. Verf. fand in einer Emaille 40 % Zinkoxyd; es erscheint nicht ausgeschlossen, dass sich Zinksilikate bilden, die in verdünnter Essigsäure löslich sind. Auch zur Herstellung von Kautschukschläuchen zu Bierleitungen u. s. w. findet Zinkoxyd Verwendung. Was die irdenen Geschirre anlangt, so zeigen mindestens 50 % davon eine schwache Bleireaktion; nach Ansicht des Verf. liegt aber kein Grund vor, alle diese Geschirre zu beanstanden. Nach seinen Erfahrungen ist eine Gefahr bei schlecht glasirten Geschirren nur dann vorhanden, wenn die Glasur mit organischen Säuren, z. B. saueren Früchten längere Zeit in Berührung bleibt. Bezüglich der Wirkung von Zink und Zinn sind unsere Erfahrungen noch sehr gering, sodass trotz der bestehenden Gesetze dem Sachverständigen ein gewisses Maass der Freiheit bei deren Beurtheilung gewahrt bleiben muss. Zur Frage des Kupfergehaltes von Konserven steht Verf. noch auf dem Standpunkte des Beschlusses der freien Vereinigung von 1892 in Regensburg, wonach 25 mg Kupfer im kg als zulässig erachtet werden, da in der Zwischenzeit keine Erfahrungen gemacht wurden, welche geeignet wären, diesen Beschluss umzustossen. Verf. hält zwar einen Kupferzusatz zu Konserven für keineswegs wünschenswerth, hält ihn aber innerhalb der Grenzen, den die Physiologen für unbedenklich erachten, dort für zulässig, wo das Ausland mit der einheimischen Industrie in Wettbewerb tritt und letztere durch allzu engherzige Auffassung dadurch geschädigt wird. *C. Mai.*

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

S. Epstein: Apparat zum sterilen Abfüllen von Flüssigkeiten. — Centralbl. Bakteriol. I. Abth. 1899, **26**, 34—35.

Das Bemerkenswertheste an dem Apparat ist das Fehlen der Glashähne, die beim Sterilisiren oft Unzuträglichkeiten mit sich bringen. Der Apparat besteht aus einer weiten Kugel, die oben die enge Einfüllöffnung, unten das enge Ausflussröhrchen trägt. An dies Röhrchen setzt sich ein Gummischlauch, der mit Quetschhahn versehen ist. Unten geht der Gummischlauch über ein Glasrohr, das etwa von der Mitte ab zum massiven Stabe wird. Der obere hohle Theil trägt aber am Grunde eine enge Ausfluss-

öffnung. Dieses Glasrohr steckt in einer graduirten Bürette, die oben durch Watte, unten durch das konische Ende des Glasrohres verschlossen wird. Der ganze untere Theil der Bürette steckt wieder in einer breiten Röhre, die durch Kork mit aufgelegter Watte verschlossen ist. Nach Sterilisirung öffnet man zum Gebrauch den Quetschhahn, lässt bis zur betreffenden Marke der Bürette auslaufen und zieht dann das Glasrohr hoch, nachdem unten der Kork entfernt ist. *G. Lindau.*

O. Appel: Molkengelatine mit hohem Schmelzpunkte. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 762—764.

Bei Sommerhitze wird die gewöhnliche Nährgelatine nicht fest und man muss sich deshalb des Eiskühlers bedienen. Höheren Schmelzpunkt besitzt aber Molkengelatine. Zu ihrer Herstellung hat Verf. ein neues und bequemes Verfahren ausgearbeitet, das eine tadellose Kulturgelatine ergiebt.

Die Vorschrift zur Bereitung ist folgende: 1 Liter Centrifugenmilch (auch gewöhnliche Magermilch, deren Molke aber vor der Vereiniguug mit der Gelatine gründlich sterilisirt werden muss) wird im Wasserbade auf 40° erhitzt, etwas Lab zugefügt und bis zur Koagulation stehen gelassen. Dann wird weiter erhitzt und das Wasserbad etwa 1/4 Stunde kochend erhalten. Die Milch wird dann unter beständigem Umrühren durch ein Tuch geseiht.

Die Molke, die trübe und gelblich aussieht, wird auf 1000 g mit Wasser verdünnt und in einen Kolben über 100 g Gelatine, 10 g Pepton und 5 g Kochsalz gegossen. Bei schnellem Arbeiten genügt die noch vorhandene Wärme der Molke, um die Gelatine zu lösen. Nach Durchmischung wird der Kolben in den Autoklaven gestellt und 1/2 Stunde bei 105° sterilisirt. Nach Oeffnen des Autoklaven wird filtrirt und die Gelatine in vorher sterilisirte Röhrchen abgefüllt. Diese werden nochmals bei 105° eine halbe Stunde sterilisirt.

Die Platten, die mit dieser Gelatine angefertigt werden, sind schwer schmelzbar und bleiben auch bei höchster Sommertemperatur fest. *G. Lindau.*

Th. Bowhill: Zur bakteriologischen Technik. — Zur Kultur der Hefen auf Gipsflächen. — Eine neue Platinnadel. — Centrlbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 287—288.

Die Kultur von Hefen auf Gips bietet viele Vortheile, namentlich wenn es darauf ankommt, Sporenbildung zu erzielen. Verf. modificirt nun die Methode dadurch, dass er schräge Gipsflächen herstellt. Dazu bedarf er zweier Holzklötze, die so ausgehöhlt sind, dass sie einen cylindrischen Hohlraum umschliessen, der oben abgeschrägt ist. Wenn der Gips erhärtet ist, wird er in Reagensröhren gethan und sterilisirt.

Um eine Nadel zu erhalten, die leicht in festes Gewebe eindringt, wird ein Stück dicken Platindrahtes flach gehämmert, spiralig gedreht und am Ende lancettartig zugespitzt. *G. Lindau.*

V. Omeliansky: Magnesia-Gipsplatten als neues festes Substrat für die Kultur der Nitrifikationsorganismen. — Centrlbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 652—655.

Bisher wurden die Nitritbildner auf Kieselgallerte gezüchtet, indessen blieben die Kolonien sehr klein. Verf. schlägt deshalb als festen Nährboden Gipsplatten vor, auf denen das Wachsthum sehr gut von statten geht und die Kolonien viel grösser werden.

Gips wird mit kohlensaurer Magnesia (1 Proc.) gemischt und auf einer Spiegelglasscheibe ausgegossen. Noch vor dem vollständigen Erstarren werden Scheiben für die Petrischalen und Streifen für die Reagensgläser ausgeschnitten. Diese Platten werden dann mit einer Nährflüssigkeit getränkt, doch so, das die Oberfläche nichts benetzt wird und bei 120° sterilisirt. Die Nährlösung besteht aus Kal. phosphor. 1 g, Magnes. sulf. 0,5 g, Ammon. sulf. 2 g, Natr. chlorat. 2 g, Ferrum sulf. 0,4 g, dest. Wasser 1000 g.

Schon am 4. oder 5. Tage werden die Kolonien als feinste Tröpfchen von gelblicher Farbe sichtbar. Später nehmen die Kolonien einen etwas dunkleren, gelblichbraunen Ton an und zeigen einen gelben Hof um sich. *G. Lindau.*

M. Claudius: Ueber die Anwendung einiger gewöhnlicher Pflanzenfarbstoffe in der mikroskopischen Färbungstechnik. — Centrlbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 579—582.

Als Kernfärbungsmittel sind hauptsächlich Hämatoxylin, Karmin und die basischen Anilinfarben in Gebrauch. Indessen ist es nicht möglich, gleichzeitig mit diesen Reagentien auch Pikrinsäure zu verwenden, obwohl die Vortheile, welche letzterer Stoff bei Gewebsanalysen bietet, sehr gross sind. Hier bieten sich nun als Ersatz eine Anzahl von Farbstoffen dar, die in Blumenblättern und Früchten lebender Pflanzen enthalten sind. Hauptsächlich sind die schwarzen und violetten Töne von Nutzen.

Zur Bereitung des Farbstoffes werden die unversehrten Blumenblätter oder Früchte mit Spiritus bei mehrmaliger Erneuerung abgekocht. Das Extrakt wird abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur völligen Entfernung des Spiritus eingedickt und dann mit Wasser so weit verdünnt, dass auf je 100 g Frucht 100 ccm Farbe kommen. Die Lösung wird dann angesäuert; auf 100 ccm werden 1 ccm 25 %-ige Schwefelsäure und 10 Tropfen Karbolsäure zugesetzt. Nach dem Durchschütteln und Filtriren ist die Farbe fertig.

Namentlich ergeben Himbeer- und Hollunderbeerroth prächtige Kernbilder. Die Anwendung ist sehr einfach. Man färbt die Schnitte ein paar Minuten, wäscht mit absolutem Alkohol aus und hellt mit Nelkenöl auf. Nach der Entfernung desselben durch Xylol kommt das Präparat in Kanadabalsam. Die Kerne werden dann purpurroth gefärbt.

Die meisten Vortheile ergeben die neuen Farbstoffe durch Kombination mit Pikrinsäure und Methylviolett (oder anderen Farbstoffen). Dadurch werden Tripelfärbungen erzielt, indem die Bacterien blau bezw. roth, die Kerne roth und das Plasma gelb gefärbt wird. Pikrinsäure-Hollunderbeerroth verschafft man sich durch Vermischen von 5 ccm wässeriger kalter koncentrirter Pikrinsäurelösung mit 100 ccm schwefelsaurem Hollunderbeerroth. Zur Tripelfärbung dient dann folgendes Verfahren: 1. Färbung mit einer 2‰-igen wässerigen Methylviolettlösung während 1—2 Minuten, mehrmaliges Abspülen mit Wasser, 2. Färbung mit Pikrinsäure-Hollunderbeerroth 2 Minuten, Absaugen der überflüssigen Farbe, 3. Entwässerung durch absoluten Alkohol, 4. Entfärbung durch Nelkenöl, bis sich die rothe Kernfarbe rein zeigt, 5. Einlegen in Xylol, 6. Einschliessen in Kanadabalsam. Die Blaufärbung der Bakterien tritt nur bei denen ein, die sich nach Gram färben, sonst erfolgt rothe Färbung. *G. Lindau.*

. . Huber: Ein neuer Apparat zur Massenfärbung von mikroskopischen Präparaten. — Wien. med. Wochenschr. 1899 No. 38; Aerztl. Sachverst. Ztg. 1899, 5, 447.

Bei ausgedehnten bakteriologischen Arbeiten sind Vorrichtungen zur gleichzeitigen Färbung vieler Präparate nothwendig. Der von Huber angegebene Apparat ist für den Gebrauch sehr bequem. Er besteht aus einer vernickelten, mit Deckel

verschliessbaren Metallwanne, die bis zur Hälfte mit Farbstofflösung gefüllt wird. In diese wird ein Gestell gesetzt, das 4 Füsse hat und an beiden Enden einen einklappbaren Griff trägt. Der Boden des Gestells ist so gross, dass 25 Objektträger Aufnahme finden können; ausserdem befinden sich Löcher in ihm, so dass die Farbstofflösung gleichzeitig alle Präparate erreichen kann. Die Seitenwände des Gestells sind aus Wellblech hergestellt. Die Einfachheit der ganzen Vorrichtung ermöglicht es, dass jeder Klempner den Apparat für ein billiges Geld herstellen kann. *G. Lindau.*

Zettnow: Romanowski's Färbung bei Bakterien. — Zeitschr. Hygiene 1899, **30**, 1—18.

Romanowski hat zuerst für niedere Organismen eine Doppelfärbung mit Eosin und Methylenblau angegeben, wodurch das Chromatin (Kernsubstanz) roth, das Plasma blau gefärbt wird. Dies Verfahren wurde auch bei den Bakterien in Anwendung gebracht, indessen war das Gelingen der Doppelfärbung hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung des Methylenblaus abhängig. Für den Verf. galt es, ein unter allen Bedingungen gültiges Verfahren zu finden. Er probirte deshalb mehrere Sorten Methylenblau aus den bedeutendsten Fabriken aus und fand, dass eine Vorbehandlung mit Natronlauge die Farbstofflösung für das Verfahren geeignet macht. Das Eosin bezog Verfasser aus Höchst (Brom-Eosin BA). Das Methylenblau wurde für Bakterien in Lösungen 1:10000 und das Eosin von 1:500 in Lösung gebracht. Beide wurden im Verhältniss von 2:1 (Methylenblau: Eosin) benutzt.

Die Lösungen befinden sich in weiten Pulvergläsern. Mit einer Pipette werden 2 ccm Methylenblaulösung herausgehoben und in einen kleinen Porzellantopf mit Ausguss gethan. Man setzt nun unter Umständen noch 2 Tropfen Soda zu und versetzt dann unter Umschwenken mit 1 ccm Eosinlösung. Diese Flüssigkeit wird auf 5—6 Deckgläser, für die sie ausreicht, gegossen und nach 2—5 Minuten mit Wasser gut abgespült. Eine Aufbewahrung der gefärbten Präparate ist nicht möglich, da bald Entfärbung oder Schrumpfung eintritt.

Zur Erprobung der Methode wurden Bakterien und Fadenpilze untersucht und ausnahmslos gute Resultate erzielt. Die Einzelheiten darüber vergleiche man in der Arbeit. Die Bakterien färben sich im Innern ganz oder fast ganz roth, die blau gefärbten Partien sind nur klein. Darin findet dann Verf. eine Bestätigung seiner bereits früher ausgesprochenen Ansicht, dass der Inhalt der Bakterienzelle zum grössten Theil aus Kernsubstanz besteht. *G. Lindau.*

Zettnow: Ueber Geisselfärbung bei Bakterien. — Zeitschr. Hygiene 1899, **30**, 95—106 und **31**, 283—286.

Für die Färbung der Geisseln bei Bakterien sind verschiedene Methoden angegeben wurden. Die älteste von Löffler beruht darauf, dass die Geisseln zuerst durch Eisensalze gebeizt werden, ehe die eigentliche Färbung vorgenommen wird. Bowhill (Diese Zeitschrift 1898, 1, 205 und 206) beizte zu demselben Zweck mit Orceïn. Anders verfuhr van Ermengem. Er beizte mit Tannin und Osmiumsäure und schlug dann metallisches Silber in den Geisseln nieder.

Von dem letzteren Gedanken ging Verf. aus, um ein sicheres Verfahren zur Sichtbarmachung zu erhalten. Alle bisherigen Methoden nämlich litten an verschiedenen Uebelständen, die nicht immer leicht zu beseitigen sind.

Man kann drei verschiedene Beizen für die Vorbehandlung in Anwendung bringen, Eisenoxyd-, Thonerde- und Antimonbeize. Die beiden letzteren sind neu und

liefern bessere Resultate als die alte Eisenoxydbeize. Die Herstellung ist folgende: 10 g Tannin werden in einem Kolben mit 250 ccm heissem Wasser übergossen; der Kolben wird in ein Wasserbad von 55—60° gesetzt und darauf wird allmählich Liquor aluminii acetici (koncentr. Lösung mit Wasser auf das Fünffache verdünnt) zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag von gerbsaurer Thonerde sich beim Umschütteln nicht mehr löst. Dann wird filtrirt. Die Flüssigkeit darf keinen Niederschlag bilden, andernfalls ist noch etwas Tanninlösung hinzuzufügen.

Für die Antimonbeize werden 5 g Tannin in 100 ccm Wasser gelöst und der Kolben auf ein Wasserbad von 35—40° gestellt. Darauf löst man 1 g Brechweinstein in Wasser und setzt soviel davon zur Tanninlösung, bis der Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd dauernd bleibt. Nach dem Filtriren soll die Beize im durchfallenden Licht noch durchscheined sein, beim Erhitzen soll sie klar werden.

Das Präparat wird nun 5—10 Minuten in eine dieser Beizen gelegt (und zwar auf einer 70—80° heissen Platte) und dann mit gewöhnlichem Wasser abgespült.

Das weitere Verfahren besteht nun in dem Niederschlagen von metallischem Gold oder Silber (bezw. von beiden) oder Quecksilber. Die beste Methode besteht darin, zuerst Silber niederzuschlagen. Am geeignetsten erwies sich eine Lösung von Silbersulfat in Aethylamin. Die Vorschrift für diese nicht leicht herzustellende Lösung siehe in der Arbeit. Von dieser Lösung werden 4—5 Tropfen auf das Präparat gebracht und bis zur Dampfbildung erhitzt. Es schlägt sich dann metallisches Silber in den Geisseln und Bakterienleibern nieder.

Zur Verstärkung dieses Niederschlages wird das Präparat mit 3—4 Tropfen einer Lösung von Aurum chloratum neutrale 1:2000 überschüttet und 1 Minute der Einwirkung ausgesetzt. Da weniger Gold als Silber niedergeschlagen wird und das gebildete Chlorsilber durchsichtig ist, so blasst zunächst die Färbung der Geisseln ab. Wie bei der photographischen Entwicklung so benutzt nun Verf. zwei Reduktionslösungen, um das metallische Silber wieder hervortreten zu lassen. Nach dem Abspülen der Goldlösung werden 4 Tropfen Sodalösung (2 g kryst. Soda in 100 ccm Wasser) und 1 bis 2 Tropfen Pyrogallollösung (1 g Pyrogallol in 20 ccm Alkohol mit 2 Tropfen Eisessig) aufgegossen.

Nach einer Minute werden die Präparate gelinde erwärmt und die Reduktion ist vollzogen. Statt der Goldverstärkung kann auch Quecksilberverstärkung genommen werden. Diese giebt sogar noch bessere Resultate, namentlich wenn nach ihr noch eine Goldverstärkung angewendet wird.

Auf weitere Einzelheiten des höchst interessanten, an die photographische Technik erinnernden Verfahrens kann hier nicht näher eingegangen werden; jedenfalls ist hiermit eine Methode ausgearbeitet, welche allgemeiner angewandt zu werden verdient. *G. Lindau.*

E. Welcke: Eine neue Methode der Geisselfärbung. — Arch. f. klin. Chirurgie 1899, 59, Heft 1.

Verf. beschäftigt sich mit Färbung der Bakteriengeisseln durch Metallsalzlösungen unter späterer Einwirkung einer reducirenden Verbindung. Insofern verfolgt er einen ähnlichen Gedanken wie Zettnow, indessen sind seine Resultate nach Zettnow's Angabe nicht so sicher.

Bemerkenswerth sind die Versuche, welche angestellt wurden, um die Kulturen der Bakterien am ehesten geeignet für Geisselfärbung zu machen.

Der Gang der Methode ist folgender:

1. Bereitung einer gut gedeihenden, möglichst jungen Agarkultur. 2. Bereitung absolut sauberer und gut abgebrannter Objektträger. 3. Bereitung einer Suspension des Bakteriums in Wasser unter Vermeidung von Temperaturstürzen. 4. Auftragen auf die abgekühlten Gläser mittelst kleiner Oese aus dünnem Draht und schnelles Ausbreiten. 5. Fixiren des lufttrockenen Präparates durch 3—4-maliges Durchziehen durch die Flamme. 6. Nach dem Erkalten 20 Minuten lange Einwirkung von Löffler'scher oder Bunge'scher Beize und sauberes Abspülen und Absaugen des Wassers. 7. Einwirkung von Silberoxyd-Ammoniaklösung unter Erwärmen bis zur Dampfbildung, nachher Abspülen und Absaugen. 8. Eintauchen in eine 1%-ige Sublimatlösung 1/4 Minute, Abspülen, Absaugen. 9. Zweite Einwirkung der Silber-Ammoniaklösung unter Erwärmung, Abspülen, Absaugen. 10. Einwirkung von Rodinal- oder Mentholentwicklern 1/4 Minute, Abspülen, Absaugen. *G. Lindau.*

F. Guéguen: Untersuchungen über die pilzlichen Organismen pharmaceutischer Lösungen. — Biologische Studien über Penicillium glaucum. — Bull. Soc. mycolog. de France 1898, 201 und 1899, 15.

Wohl jedem Chemiker sind schon Flocken aufgefallen, die sich in verdünnten Lösungen, z. B. von Weinsäure, häufig finden und unter dem Mikroskop als Mycel eines Pilzes erkannt werden. Früher wurden diese Pilze unter dem Namen Hygrocrocis zusammengefasst, bis man erkannte, dass sie zu unserem gemeinsten Schimmelpilz, Penicillium glaucum, gehörten. Es ist hier nicht der Ort, auf die Kulturmethoden, die Verf. anwandte, einzugehen. Wichtig ist dagegen die verschiedene Formausgestaltung, welche der Pilz bei Kultur in alkalischen oder sauren Lösungen erfährt.

In alkalischer oder neutraler Lösung bilden die Hyphen kurze Zellen mit dicken Wänden. Membran und oft auch Inhalt sind gefärbt, das Mycel bildet dichte Flocken. In saurer oder Alkaloidlösung bilden die Fäden cylindrische, verlängerte Zellen mit dünner Membran. Inhalt und Membran sind ungefärbt, in den Zellen finden sich zahlreiche Oeltropfen. Das Mycel bildet lockere, leicht zerfallende Flocken.

Sehr interessant ist die Methode, welche Verf. anwandte, um die Sklerotien- und Perithecienbildung zu erzielen. Es wurden Nährböden aus sterilisirter Kartoffelstärke, aus Arrow-root oder aus Maniok hergestellt, auf denen schon nach kurzer Kultur die Bildung der so seltenen Sklerotien auftrat.

In den Konidienträgern wurde je nach der Art der Lösung ganz verschiedene Ausbildung erzielt. Saure Lösungen beeinflussten die Form anders als alkalische.

Besonders wichtig ist das Kapitel über die Hemmung der Entwickelung durch desinficirende Stoffe. So verlangsamen Sublimat 1 : 50000, Silbernitrat 1 : 30000—20000, Jodoform gesättigt, Salicylsäure weniger als 1 : 1000, Kupfersulfat mehr als 1 : 1000, Thymol und Menthol die Entwickelung, während die sonst so gut wirkende Borsäure ohne Einfluss ist.

Auf die weiteren Untersuchungen über die Kerne etc. kann hier nicht eingegangen werden. *G. Lindau.*

Gewürze.

Neumann-Wender: Zur Verfälschung von Fenchelsamen. — Oestr. Chem.-Ztg. 1899, 2, 588—590.

Verf. berichtet, dass im Laufe des Jahres allein ca. 50000 kg gefärbte und zum Theil auch entölte Waare aus Sadagora exportirt wurden. Aus Skala, Czortkow und Krorolowka sollen noch weit grössere Mengen besonders nach Deutschland hin verfrachtet sein.

Von extrahirtem Fenchel werden 3 Sorten unterschieden:

1. Die Pressrückstände der Dampfdestillation im Dampfstrom, bestehend aus kleinen deformirten, schwarzbraunen, leicht zerreiblichen Körnern mit minimalem Oelgehalte; Preis für 100 kg = 4 fl.;

2. Die von der Destillation mit Wasser herrührenden Samen von ebenfalls brauner Farbe und etwas besserem Aussehen; Preis für 100 kg = 7—8 fl.;

3. Körner, die aus den Schnapsbrennereien herrühren. Hier wird der Fenchel in Leinensäckchen eingebunden und diese werden in den Apparat so eingehängt, dass die Alkoholdämpfe die Samen durchstreichen und einen Theil des Oeles mitnehmen. Die auf diese Weise extrahirten Körner zeigen sich nur wenig verändert, der Oelgehalt beträgt noch etwa 1—2%. Preis für 100 kg = 10—11 fl. Da zur Destillation meist nicht rektificirter Branntwein verwendet wird, besitzen diese Fenchelsamen einen ausgesprochenen Fuselgeruch.

Oft werden die Rückstände von der Wasserdestillation, die nur einen sehr geringen Oelgehalt besitzen, mit fenchelölhaltigem Fusel bespritzt und dann die 1. Sorte statt der 3. Sorte zu höherem Preise verkauft. Reine Waare kostet 18—19 fl. für 100 kg. Juckenack und Sendtner (Diese Zeitschrift 1899, 2, 69 und 329) haben in der von ihnen untersuchten Waare stets nur grünen Eisenocker nachgewiesen. Nach den vom Verf. gepflogenen Erhebungen wird in Sadagora und Skala dieser Farbstoff nicht verwendet; er fand nur Chromgelb mit Schwerspath und neuerdings auch Schüttgelb, einen durch Niederschlagen mit Alaun und Kreide oder Barytsalzen gewonnenen gelben Farbstoff der Gelbbeeren und Quercitronrinde, der meist mit Schwerspath gefällt ist.

Die von Juckenack und Sendtner angegebene Probe zur Erkennung entölter Samen, nach der entölte Samen in Wasser untersinken, ist nach Verf. absolut unzuverlässig. Echte und ungefärbte Samen sinken im Wasser zu derselben Zeit unter, wie gefärbte und extrahirte. Verf. begiesst die verdächtigen Samen mit Alkohol und reibt sie zwischen den Händen. Dadurch wird der etwa vorhandene Farbstoff abgewaschen und man kann dann mit Hülfe einer guten Lupe die dunkelbraunen extrahirten Körner aussuchen. Die ausgemusterten Samen werden in einem Kelchglase mit Wasser 24 Stunden macerirt. Nicht extrahirte Samen geben dem Wasser nur eine gelblichgrüne Färbung, im anderen Falle hat das Wasser eine dunkelbraune Farbe angenommen.

Die so ausgemusterten Körner eignen sich gut zu der von Juckenack und Sendtner angegebenen Alkoholprobe; in zweifelhaften Fällen kann nur die genaue chemische Analyse und die Bestimmung der Keimfähigkeit der Samen entscheiden.

H. Röttger.

Georg Gregor: Zur Fenchelverfälschung. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, 2, 638—639.

Verf. empfiehlt zur Prüfung des Fenchels auf entölte Samen das Maceriren der Früchte mit Wasser und Beobachtung der hierbei auftretenden Färbung des Wassers, wie der zwischen den Rippen liegenden Thälchen der Samen. Letztere färben sich bei entölten Samen schwarzbraun, während echte Früchte sich kaum verfärben. Bei entölten Früchten färbt sich das Wasser braun, bei reinen Früchten gelblichgrün. Auch die von Juckenack und Sendtner angegebene Alkoholprobe hat sich zur Unterscheidung von entölter und nicht entölter Farbe gut bewährt.

Der vom Verf. an gefärbten Samen beobachtete Farbstoff war Schüttgelb.

H. Röttger.

Kaffee, Kakao, Thee.

Loock: Altes und Neues vom Kaffee. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 169—175.

Verf. bespricht die verschiedenen Manipulationen, welche mit dem Kaffee vorgenommen werden, theils um demselben den Schein besserer Beschaffenheit zu geben, theils um wirklich oder nur angeblich das Aroma desselben zu konserviren. Das Anfärben der rohen (Fabriksmenado etc.) oder der gebrannten Bohnen betrachtet er als eine Verfälschung. Er begründet seine Ansicht im Gegensatz zu freisprechenden Erkenntnissen des Reichsgerichtes, welches in dem Auffärben mehrfach nur eine Verbesserung des äusseren Ansehens, wodurch der Waare der Schein eines höheren Werthes nicht beigelegt werde, erblickt habe und nach welchem das Färben nur dann strafbar ist, wenn durch dasselbe der Schein eines höheren inneren Werthes hervorgerufen wird. Dem Kaffeefärber muss daher die Absicht nachgewiesen werden, dass er nicht lediglich die blosse Verbesserung des äusseren Ansehens, sondern auch den Schein besserer innerer Beschaffenheit (höheren Preises) durch das Färben angestrebt hat, und es ist daher Verfälschung nur dann anzunehmen, wenn der für den gefärbten Kaffee gezahlte Preis nicht im Verhältniss zu dessen wirklichem Werth steht.

Was das Oelen anbelangt, so sieht Verf. darin eine Manipulation, welche nicht in der Absicht ausgeführt wird, um dem Kaffee eine bessere Beschaffenheit zu verleihen, sondern um der Gewohnheit und dem Geschmacke des Publikums entgegenzukommen. An Stelle von Butter und Pflanzenölen, die früher vielfach im Haushalt Verwendung gefunden haben, wird jetzt häufig das nicht ranzig werdende Vaselinöl benutzt. Ob diesem mit Recht gesundheitsschädliche Wirkungen zugeschrieben werden, lässt Verf. dahingestellt sein.

Verf. bespricht ferner die Verfahren, welche unzweifelhaft eine Beschwerung des gerösteten Kaffees mit Wasser beabsichtigen, sei es die Behandlung des heissen Kaffees in der Trommel oder ausserhalb derselben, zwecks rascher Abkühlung mit Wasser, gepresster Luft oder mit verschiedenen wässerigen Extrakten. Als Beschwerung ist auch das übermässige Kandiren anzusehen, wobei Verf. die Beschlüsse der freien Vereinigung bayerischen Vertreter der angewandten Chemie (3 % Abwaschrückstand) (Nürnberg 1895) und der Düsseldorfer Handelskammer (Zuckerzusatz vor dem Rösten 10 %), anführt. Er steht auf dem Standpunkt, dass sofern guter Kaffee zur Verwendung gelangt und der kandirte Kaffee zu entsprechenden Preisen verkauft wird, gegen die genannten Beschlüsse nichts einzuwenden sein dürfte. Was den Zusatz von Schellack zum Kaffee (das Lackiren) anbelangt, bei welchem kurz vor Beendigung des Röstprocesses $^1/_2$ — 2 Pfd. Schellack auf 1 Ctr. Kaffee in die Rösttrommel eingebracht werden, worauf die Trommel wieder in Rotation gesetzt wird, so ist zu bemerken, dass die auf solche Weise hergestellten Produkte ein tadelloses Aussehen besitzen. Nach den Erfahrungen des Verf.'s wird durch dieses Lackiren die schleche Beschaffenheit der Bohnen verdeckt, während die Konservirung des Aromas nur in geringem Grade erreicht wird.

Ein Verbesserungsverfahren des Kaffees, welches thatsächlich als solches anzusehen ist, läuft darauf hinaus, zunächst durch ein praktisches Waschverfahren den Rohkaffee von allem anhaftenden Schmutz zu befreien. Wenn auch die Uebernahme des Kaffeeröstens seitens der Industrie viele Missstände mit sich gebracht hat, so muss doch hervorgehoben werden, dass eine Vervollkommnung der Röstapparate derselben zu danken ist, welche vornehmlich auf der raschen und vollkommenen Entfernung der brenzlichen Röstprodukte beruht.

Zum Schlusse seiner Abhandlung macht Verf. noch einige Bemerkungen über den Nachweis der Färbung mit eisenoxydhaltigen Farbstoffen, der Harzbehandlung, des Kandirens und des Oelens. *J. Mayrhofer.*

W. L. A. Warnier: Beiträge zur Kenntniss des Kaffees. — Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1899, No. 13; Apoth.-Ztg. 1899, 14, 485.

Verf. theilt Analysen von dem auf Java als Ersatz für Coffea arabica in neuerer Zeit vielfach gebauten Liberia-Kaffee mit.

Sorte	Wasser-Extrakt %	Säure im Wasser-Extrakt von 100 g Kaffee	Alkohol-Extrakt %	Säure im alkohol. Extrakt aus 100 g Bohnen	Fett %	Koffeïn %	Asche %	In der Asche: Phosphorsäure	In der Asche: Kali
Sindjai	32,92	33,4	17,43	7,1	12,26	1,29	3,87	8,65	72,05
Timor	30,05	28,9	16,60	10,0	13,23	1,11	3,96	7,87	78,78
Bauthain . . .	30,38	19,4	18,89	11,1	14,78	1,11	4,29	10,26	77,83
Boengei . . .	31,09	16,5	18,41	8,8	16,10	1,03	3,88	12,37	71,47
Loewae	30,13	21,9	17,82	8,7	16,06	1,48	4,30	11,25	79,90
Waloe Pengenten	26,98	18,2	17,85	6,6	13,57	1,25	3,97	9,47	76,91
Kawi Redjo . .	29,59	15,7	18,89	9,6	15,43	1,00	3,74	10,67	6,00(?)
Paman Tjiasem .	30,47	22,1	19,91	8,6	16,48	1,39	4,09	10,27	67,57
Malang	30,21	13,9	19,81	11,3	16,36	1,07	4,11	11,08	63,82

Weiter theilt Verf. noch Analysen von Java-Arabica- und Java-Liberia-Kaffee mit, ausgeführt an guten Sorten des Grosshandels 1898.

Bestandtheile	Malang Ungebrannt %	Malang Gebrannt %	Liberia Ungebrannt %	Liberia Gebrannt %
Wasser-Extrakt	33,52	27,40	35,16	34,17
Alkohol-Extrakt	19,38	16,12	18,62	17,27
Aetheralkohol-Extrakt	17,70	16,53	15,80	15,92
Chloroform-Extrakt	15,65	17,91	13,88	15,10
Aether-Extrakt	13,63	14,20	12,19	13,13
Petroläther-Extrakt	12,51	14,31	10,84	11,68
Aether-Extrakt (nach der Extraktion mit Petroläther)	1,08	4,74	0,75	3,14
Chloroform-Extrakt (nach der Extraktion mit Petroläther)	1,08	1,41	1,18	2,60
Alkohol-Extrakt (nach der Extraktion mit Petroläther)	3,14	5,37	8,68	2,79
Stickstoff	2,83	2,77	2,73	2,89
Koffeïn	1,16	1,57	1,59	2,19
Eiweissstoffe	15,74	14,71	14,43	14,42
Cellulose	28,75	20,47	26,68	15,32
Pentosen	5,14	3,15	5,01	2,44
Asche	4,46	4,83	4,02	4,37
Wasser	11,24	5,64	11,40	3,98

J. Mayrhofer.

Jules Wolff: Analyse der Cichorien. — Annal. chim. anal. 1899, 4, 157—162 und 187 — 193.

Verf. veröffentlicht eine eingehende Studie über die Zusammensetzung der Cichorie, und zwar der frischen, der getrockneten und der gerösteten. Ein Vergleich

der wilden und der kultivirten Cichorie lässt im Allgemeinen erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung erkennen, nicht aber im Inulingehalt. Das Mark beider ist stärkefrei, enthält aber Inulin; ob Rohrzucker enthalten ist, lässt Verf. zweifelhaft. Die Gegenwart reducirender Zucker ist wahrscheinlich auf eine stattgehabte Inversion des Inulins, bei welcher Lävulose entsteht, zurückzuführen. Harze, Bitterstoffe sind im Mark nur in sehr geringer Menge vorhanden. Aus den Analysen ergiebt sich, dass neben dem Inulin noch eine andere Substanz enthalten sein muss, welche bei der Inversion mit Salzsäure gleichfalls reducirende Zucker (Dextrose und Lävulose) liefert, es ist dies Lävulin oder Synanthrose.

Zur Reindarstellung des Inulins verfährt Verf. folgendermaassen: Die zerschnittene Wurzel wird mit Wasser, dem etwas kohlensaurer Kalk zugesetzt wurde, um die Säure abzustumpfen und Inversion zu verhüten, extrahirt, das Filtrat eingeengt und durch Zusatz von Alkohol das Inulin ausgefällt. Zur Reinigung desselben wird dasselbe in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und dies mehrmals wiederholt. Das so erhaltene Präparat reducirt direkt Fehling'sche Lösung nicht, durch Inversion bildet sich Lävulose. Verf. bestimmte Drehungsvermögen und Reduktionswerth der invertirten Substanz; die gefundenen Differenzen gegenüber Lävulose sind durch die Gegenwart kleiner Mengen von Synanthrose veranlasst.

Durch das Trocknen der Wurzel wird das Inulin nicht verändert, wohl aber durch das Rösten, wodurch neben reducirenden Zuckern (Lävulose und Dextrose), Karamel und Dextrine gebildet werden; aus der Menge derselben ist der Röstgrad zu erkennen.

Die procentige Zusammensetzung der untersuchten Cichorien war folgende:

Bestandtheile	Frische Cichorie	Getrocknete Cichorie	Geröstete Cichorie	Geröstete Cichorien des Handels				
				1	2	3	4	5
Wasser	79,2	17,0	16,0	13,3	9,2	14,0	14,5	10,7
Asche	1,11	—	2,75	5,9	6,3	4,6	3,7	8,5
Chlornatrium	—	—	—	0,222	0,300	0,222	0,18	0,17
Eisen	—	—	—	0,15	0,07	0,05	0,03	0,29
Reducirender Zucker	0,60	5,3	14,4	12,4	7,5	14,2	9,0	12,4
Inulin	13-15	47-51	9,6	4,3	5,0	9,6	4,0	6,6
Karamel	—	—	9,0	11,6	14,7	12,8	15,6	12,3
In Wasser löslich	—	—	61,0	59,3	54,3	65,9	61,3	59,8
Cellulose	1,29	—	9,1	6,9	13,2	6,5	11,1	8,5
Fett	0,11	—	1,7	1,7	—	2,6	2,7	2,3
Gesammt-Stickstoffsubstanz	1,15	—	6,15	5,5	6,0	6,6	6,1	6,3
Wasserlösliche Stickstoffsubstanz	—	—	3,2	2,5	2,4	4,0	2,8	3,1
Extraktivstoffe	17,12	—	64,2	66,4	63,0	65,5	60,7	63,5

Verf. glaubt, dass die Cichorie vermöge ihres Inulingehaltes für die Ernährung der Diabetiker von Werth sein könnte. *J. Mayrhofer.*

J. Lewkowitsch: Ueber Kakaobutter. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 18, 556 bis 559.

Verf. bespricht die Ergebnisse der Untersuchung einer Anzahl reiner Proben von Kakaobutter. Abgesehen von der wechselnden Säurezahl können die anderen ermittelten Werthe für frische Butter als konstant und für die Beurtheilung derselben

maassgebend bezeichnet werden. Schmelzpunkt des Fettes 27,2 — 33°, der Fettsäuren 48—49,2°, Verseifungszahl 192,8—193,5, Jodzahl 34,5—35,6, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,33—0,83 und Säurezahl 1,1—1,95 (bei 10 Jahre alter Butter 4,6). Die Angabe von Allen, welcher die Reichert-Meissl'sche Zahl bis 3,5 gefunden haben will, ist als unrichtig zu bezeichnen, denn Kakaobutter enthält nur geringe Mengen flüchtiger Säuren.

Was die Erkennung kleiner Mengen von Talg anbelangt, so prüft Verf. das Björklund'sche Verfahren und die Filsinger'sche Modifikation und bestätigt die bekannten Erfahrungen, nach welchen diese Proben nicht mehr als einen orientirenden Werth besitzen. Er empfiehlt die Untersuchung der unverseifbaren Bestandtheile der Kakaobutter auf Cholesterin, bemerkt aber, dass er niemals die von A. Bömer geschilderten Mischkrystalle, sondern immer nur die beiden, von einander scharf zu unterscheidenden Krystallformen des Phyto- und Cholesterins beobachten konnte, wenn er absichtlich mit Talg vermischte Proben der Prüfung unterwarf. Zur Verseifung gelangten 500 g.

Als irrig bezeichnet Verf. ferner die Angabe, dass Kakaobutter nicht ranzig werden könne; innerhalb 3—4 Tage kann Kakaobutter unter dem vereinigten Einfluss von Sonnenlicht, Wasser und Luft vollständig ranzig werden. Er unterscheidet jedoch ebenfalls wie andere Chemiker Ranzigkeit und Säurezahl, welche beide, wie bekannt, nicht in unmittelbarer Beziehung stehen, was Verf. noch näher durch eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse ranziger und nicht ranziger Butter erläutert.

In der dem Vortrage folgenden Diskussion betont Hehner, dass erfahrungsgemäss Kakaobutter nicht so leicht ranzig werde als andere Fette. *J. Mayrhofer.*

John White: Kaper-Thee. — Analyst 1899, **24**, 117—121.

Verf. berichtet über die Untersuchung einiger Proben des sogenannten Kaper-Thees, in welchen Estcourt (Diese Zeitschrift 1899, **2**, 890) bereits ausserordentlich grosse Mengen von Sand und Magnetit gefunden hatte.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Rohasche	12,2	11,34	11,31	9,90	9,88	13,47	8,80	8,82%
In Wasser löslich	2,76	2,79	2,84	3,24	2,98	2,80	2,80	3,20%
In Wasser unlöslich	9,44	8,55	8,47	6,66	6,90	10,67	6,00	5,62%
In Salzsäure unlöslich	5,66	4,66	5,10	4,40	3,84	6,26	3,10	3,10%

Der in Salzsäure unlösliche Antheil besteht aus Sand, Quarz, Thon; Magneteisen konnte Verf. nicht auffinden. Verf. ist der Ansicht, dass die Menge der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Aschenmenge 3% nicht übersteigen soll.

J. Mayrhofer.

Patente.

O[illegible]no Behrends in Norden: Verfahren zur Behandlung von Thee. D.R.P. 101 256 vom 27. März 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 159.

Der Thee wird im Vakuumapparat einer steigenden Hitze bis zu 70° ungefähr 20 Minuten lang ausgesetzt. Hierauf treten die das Aroma enthaltenden Bestandtheile des Thees auf die Oberfläche der Theeblätter und das Aussehen des Thees wird verbessert, muffiger oder schimmliger Thee wird, bevor man ihn im Vakuum erhitzt, einem Dampfbade ausgesetzt, wodurch die Pilze auf dem Thee getötet und entfernt werden. *A. Bömer.*

Gährungserscheinungen.

H. Wager: Ueber den Kern der Hefenzellen. — Annals of Botany 1898, 499; Centrbl. Bakteriol., II. Abth. 1899, 5, 225—226.

Verf. wandte zur Härtung koncentrirte Sublimatlösung oder Jod in Jodkali an, worin die Zellen 12 bezw. 24 Stunden liegen müssen. Zum Färben wurden verschiedene Lösungen in Anwendung gebracht; zu Doppelfärbungen eignet sich sehr gut Methylgrün mit Fuchsin oder Eosin, einfache Färbungen wurden mit Hämatoxylin, Safranin u. a. erzielt. Die Zellen wurden nach der Färbung unmittelbar untersucht oder noch mit dem Mikrotom geschnitten.

Folgende Arten wurden untersucht: S. cerevisiae, S. cerevisiae I Hans., S. Ludwigii, S. Pastorianus, Mykoderma, Presshefe und eine „rothe Hefe".

Verf. kommt zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Alle Hefen besitzen einen Kernapparat.

2. In jungen Zellen ist der Nucleolus in engem Kontakt mit einer Vakuole, die ein körniges Chromatinnetzwerk enthält. Der Nukleolus bietet in manchen Stadien einen ähnlichen Bau wie der Nucleus der höheren Pflanzen.

3. In älteren Zellen kann die chromatinführende Vakuole verschwinden, ihren Platz nehmen dann ein körniges Netzwerk oder aber Chromatinkörnchen ein, die durch das Protoplasma zerstreut oder rund um den Nucleolus gruppirt sein können.

4. Der Nucleolus ist stets vorhanden. Er scheint ein ganz homogener Körper zu sein, der bisweilen granulirt erscheint, was von den herumliegenden Körnchen herrührt.

5. In jungen Zellen fanden sich oft zahlreiche Chromatinvakuolen. Später scheinen sie zusammenzufliessen.

6. Während der Sprossung zeigt der Kernapparat keine Kernfiguren bei der Theilung. Letztere muss vielmehr als eine direkte Spaltung in zwei gleiche oder nahezu gleiche Theile betrachtet werden, begleitet von einer Theilung der Chromatinvakuole, des Netzwerkes oder der Körnchen.

7. Der Nucleolus theilt sich entweder in dem Isthmus zwischen den sprossenden Zellen oder viel seltener in der Mutterzelle; ein Theil geht in die Tochterzellen über.

8. Bei der Sporenbildung wird das im Plasma zerstreute Chromatin mehr oder weniger vollständig vom Nucleolus absorbirt. Dieser theilt sich dann durch Verlängerung und Einschnürung in zwei Theile. Während der Theilung erscheinen tief gefärbte Körnchen (Chromosomen?), umgeben von einer weniger tief gefärbten Substanz, die eine Zeit lang die beiden Tochterkerne noch verbindet. Dies kann vielleicht ein intermediäres Stadium der Karyokinese sein.

9. Weitere Theilungen vermehren die Zahl der Nucleoli auf 4 und mehr. Jeder Nucleolus umgiebt sich mit Plasma und einer feinen Membran. Dies sind die fertigen, frei im Plasma liegenden Sporen.

10. Die Sporen sind erst klein, wachsen dann aber schnell unter Verzehrung des umgebenden Plasmas. Die Membranen wachsen in der Dicke bis zur definitiven Reife.

11. Bei S. Ludwigii und Pastorianus ist die Struktur des Kernapparates ähnlich wie bei S. cerevisiae, auch die Vorgänge bei der Sprossung sind dieselben. *H. Will.*

James O'Sullivan: Ueber die hydrolysirende und gährungserregende Wirkung der Hefe. — Journ. of the Federated Inst. of. Brew. 1899, **21**, 161—175; Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 287—292.

Verf. weist mit Rücksicht auf die jüngsten Untersuchungen von Fischer und Buchner auf den Unterschied zwischen der hydrolytischen und der gährungserregenden Wirkung der Hefe hin. Zur Erklärung der Schnelligkeit der Hydrolyse führt derselbe 5 Versuche mit Lösungen von 5, 10, 20, 30 und 40 % Zucker und je 0,6 g Hefe an. Die Hefe war während der Hydrolyse nicht gewachsen. Die Menge des im ersten Stadium der Hydrolyse hydrolysirten Zuckers ist stets die gleiche und unabhängig von der Koncentration. Die Schnelligkeit und die Menge des hydrolysirten Zuckers ist abhängig von der Menge des im ersten Stadium nicht angegriffenen Rohrzuckers. Bei Verdoppelung der Hefemenge steht die Menge des hydrolysirten Zuckers nicht genau im Verhältniss 1:2, sondern nur annähernd. Die isolirte Invertase verhält sich nicht in der gleichen Weise, wie wenn sie in der Hefenzelle sich befindet oder wie wenn sie zum Theil nach dem Pulverisiren der Hefe mit Wasser extrahirt wurde.

Wenn man die hydrolytische Wirkung der Hefe in ihrem Verlauf und ihrer Geschwindigkeit graphisch ausdrückt, so stellt sie eine Kurve dar, welche abhängig ist von den zur Hydrolyse verwendeten Zucker- und Hefenmengen. Und zwar trifft dies zu bei Zuckerlösungen bis 20 %.

Die gährungserregenden Funktionen der Hefe sind von den hydrolytischen verschieden.

Verf. hat die Versuche von Dumas wiederholt. Es ist unwahrscheinlich, dass man sowohl bei der hydrolytischen als auch der gährungserregenden Wirkung der Hefe einen bestimmten, unabänderlichen Gang antrifft wie bei irgend einem Reagens. Wenn man jedoch die Zahlen, welche bei den Versuchen über die Schnelligkeit der hydrolytischen Wirkung und bei denjenigen über die Schnelligkeit der Gährwirkung der Hefe erhalten wurden, vergleicht, so will es fast scheinen, dass der in ersterer beschriebene Verlauf von dem der zweiten verschieden ist.

Nach den Versuchen des Verf.'s über den Einfluss von vermehrtem Hefenzusatz auf die Schnelligkeit der Gährung von Maltose und Dextrose muss an Stelle von Dumas' zweitem Satz folgender treten: Die Geschwindigkeit der Vergährung von Maltose und Dextrose durch Hefe wird durch Vergrösserung des Verhältnisses von Hefe zu jedem der beiden Zucker beschleunigt, nur steht die Beschleunigung nicht im Verhältniss zur vergrösserten Hefengabe.

Es scheint, dass man durch Vergrössern der Hefengabe in einem bestimmten Volumen der zu vergährenden Lösung über einen Grenzwerth hinaus das „Gährungsvermögen" vermindern kann. Das „Gährvermögen" einer Hefenzelle würde nach der Ansicht des Verf.'s jene Zuckermenge sein, welche von derselben innerhalb ihrer Lebensdauer vergohren werden kann. Da dies genau nachgewiesen werden kann, ist es in Ermangelung eines besseren Zeitpunktes bequem, „Gährungsvermögen" in diesem Sinne aufzufassen. *H. Will.*

A. Wróblewski: Ueber den Hefepresssaft II. — Bull. intern. de l'académie des sciences de Cracovie. März 1899. Sonderabdruck.

Verf. wies nach, dass der aus einer reingezüchteten Weinhefe ausgepresste Saft Zucker vergährt. Ausserdem wies derselbe in dem Buchner'schen Hefenpresssaft zwei neue Enzyme nach, ein glykogenspaltendes und ein stärkespaltendes. Das gly-

kogenspaltende Enzym, welches im Safte in nicht kleinen Quantitäten vorhanden zu sein scheint, ist ähnlich dem proteolytischen Enzym leichter löslich und schwerer fällbar als das Invertin und wird bei der Fällung mit dem Alkohol oder mit dem Ammoniumsulfat in den schwerer fällbaren Fraktionen getrennt vom Invertin gefunden. Daneben, wenn auch nicht immer, findet man kleine Mengen vom stärkespaltenden Enzyme. Auch bei der Dialyse sind die 4 Enzyme gefunden worden. Durch Fällung mit Alkohol hatten die niedergeschlagenen Proteïnstoffe an ihrer Löslichkeit eingebüsst.

Es wurde nicht ermittelt, ob die glykogen- und stärkespaltende Eigenschaft einem und demselben Enzyme zukommt oder ob hier zwei verschiedene, mit diesen Fähigkeiten begabte Substanzen vorliegen.

Bei der Destillation des mit Phosphorsäure versetzten und filtrirten Saftes wurde im Destillate stets Ameisensäure gefunden. Sie befindet sich im Safte im gebundenen Zustande. Spuren dieser Säure sind auch im Aetherextrakt vorhanden. In letzterem befanden sich auch kleine Mengen von einem cholesterinähnlichen Körper und eine bis jetzt nicht näher untersuchte, in Nadeln krystallirende Substanz.

Der Umstand, dass im Hefenpresssafte fünf verschiedene Enzyme vorkommen, von welchen die Zymase durch das proteolytische Enzym zerstört wird, erweckt die Frage über den Zustand, in welchem diese Enzyme sich in der Zelle nebeneinander befinden. Früher hat Verf. erwähnt, dass Enzyme in der Zelle wahrscheinlich in einer unthätigen enzymogenen Form abgelagert sind und nur in gewissen Momenten ihre Thätigkeit äussern. Obgleich die Existenz der Enzymogene allgemein anerkannt ist, so befriedigt dieselbe den Verf. nicht vollständig, und es entsteht die Frage über die Vertheilung der Stoffe im Protoplasma und über den chemischen Bau des letzteren.

Das Protoplasma besteht aus zwei Substraten, aus einem dünnflüssigen und einem dicklichen. Letzteres ist mit dem dünnflüssigen wie ein Schwamm mit Wasser durchtränkt. Das dickliche Substrat besitzt ein einheitliches chemisches Skelett, d. h. alle Protoplasmamoleküle haben den gleichen Kern, welcher aus einem sehr reaktionsfähigen Proteïnstoffe besteht. Mit diesen Kernen sind an verschiedenen Stellen des Protoplasmaklümpchens verschiedene Substanzen als Seitengruppen und Seitenketten gebunden. Die Entstehung neuer Verbindungen und der Zerfall der schon vorhandenen kann in der dicklichen Protoplasmamasse stattfinden, er geht aber viel intensiver an den Berührungsstellen derselben mit dem dünnflüssigen Substrate, an den Grenzen der im Protoplasma vorhandenen zahlreichen Bläschen und Kanälchen, vor sich. Die abgelagerten Fermente können ihre Wirkung entweder direkt auf die sie umfliessenden Substanzen äussern und sie wirken in solchem Falle auf einander nicht, oder sie können sich loslösen und im Strome durch die Kanälchen fliessend auf die in der Lösung befindlichen Substanzen ihre specifische Wirkung ausüben.

Die Hypothese steht mit der Theorie der fibrillären Struktur nicht im Widerspruch.

Gewisse von den abgelagerten Substanzen können unlöslich und dadurch vom Protoplasma untrennbar sein. Ihre Wirkung auf andere Substanzen üben sie durch Berührung mit den sie umfliessenden Lösungen derselben. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch die Zymase diese Eigenschaften besitzt. In solchem Falle könnte eine solche Zymaseablagerung ihre spaltende Wirkung auf den in der sie umfliessenden Lösung befindlichen Zucker ausüben. Sie würde, als im Wasser unlöslich, mit den Protoplasmasplittern zusammen ausgequetscht sein und könnte im Saft ihre vergährende Wirkung ausüben.

Diese Auffassung des chemischen Baues des Protoplasmas giebt gewissermaassen Aufklärung über die Möglichkeit der Existenz von mehreren Fermenten nebeneinander und über die Möglichkeit der Existenz der Fermente, welche vom Protoplasma nicht abgetrennt werden, jedoch als chemische Substanzen wirken und als solche betrachtet werden können. *H. Will.*

R. Lépine und **Martz:** Die begünstigende Wirkung des Pankreas auf die alkoholische Gährung. — Compt. rend. 1899, **128**, 904—906.

Verff. zeigen, dass normaler und kurze Zeit bei Siedehitze behandelter Pankreas einen günstigen Einfluss auf die alkoholische Gährung durch Bierhefe ausübt und einen noch grösseren der faradisirte Pankreas, indem in diesem Falle die Menge des verschwundenen Zuckers viel grösser ist. Auf 1 g Zucker berechnet wurde ausserdem mehr Kohlensäure entwickelt. In den Vergleichsversuchen ohne Pankreas war der Verlust an Zucker und die Kohlensäuremenge immer geringer als mit den Versuchen mit Pankreas. Verff. schreiben den günstigen Einfluss, wenn nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich den Peptonen zu. Nach längerem Erhitzen des Pankreas bei 45° C. wird weniger Zucker zerstört, wenn auch nicht weniger als in dem Versuch ohne Pankreas, jedoch ist die Menge der Kohlensäure grösser. *H. Will.*

Dienert: Ueber die Ausscheidung der Diastasen. — Compt. rend. 1899, **129**, 63—64.

Verf. hat früher gezeigt, dass die Hefe nur dann die Galaktose in Alkohol und Kohlensäure zerlegen kann, wenn sie sich an diesen Zucker akklimatisirt hat. Die Dauer dieser Akklimatisation kann sehr abgekürzt werden, wenn man die Vermehrung der Hefenzellen in Gegenwart von Galaktose oder wenigstens für Melibiase und Laktase abscheidende Hefen in Gegenwart von Melibiose oder Laktose erleichtert. In der vorliegenden Mittheilung zeigt derselbe, dass die Akklimatisation bei den untergährigen Hefen von einer sehr reichen Abscheidung von Melibiase und bei den Laktose-Hefen von einer sehr starken Abscheidung von Laktose begleitet ist. Drei Ballons erhielten die gleiche Menge einer stickstoffhaltigen Nährlösung, ausserdem wurde dem ersten (A) Glukose, dem zweiten (B) Galaktose und dem dritten (C) Laktose zugesetzt. Jeder der drei Kolben erhielt die gleiche Laktose-Hefe. Nach beendigter Gährung wurde die gewaschene Hefe bei 25° C. im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und dann 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die trockenen Diastasen widerstehen einer derartigen Behandlung sehr gut.

Die Hefen wurden sodann mit destillirtem Wasser verrieben und so eine Diastase, die Laktase, ausgezogen, die im Stande ist, die Laktose in Galaktose und Glukose zu gleichen Theilen zu spalten. Die drei erhaltenen Diastaselösungen A, B und C, nach der Bezeichnung der Kolben, aus welchen sie genommen waren, zersetzten Laktose im Verhältniss von 1:5:6; die wirksamste Lösung vermochte im Maximum nur 6% Laktose zu spalten.

Die Resultate sind mit denjenigen der Melibiase identisch, welche die Melibiose in Glukose und Galaktose spaltet. *H. Will.*

W. A. Osborne: Ein Beitrag zum Studium des Invertins. — Chem. News 1899, **79**, 277—280.

Verf. stellte Roh-Invertin nach vier verschiedenen Methoden dar. Das Invertin, mit welchem er sich hauptsächlich beschäftigte, war durch Behandlung von Hefe mit 96%-igem Alkohol, Extraktion des getrockneten Filtrationsrückstandes mit Chloro-

formwasser bei 35° und Eintropfen des Filtrates in 96%-igen Alkohol hergestellt worden. Der einmal mit absolutem Alkohol gewaschene Niederschlag wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Invertin besass einen hohen Grad von Löslichkeit, während das Inversionsvermögen stark und konstant war. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen desselben waren anorganischer Natur. Zur Entfernung der Hauptmenge der Salze wurde durch Ammoniak Magnesiumphosphat, durch etwas Magnesiumnitrat noch Phosphorsäure gefällt und das Filtrat dialysirt, wobei Chloroform zugegeben und das umgebende Wasser beständig in Bewegung gehalten wurde. Das mittelst eines Pukall'schen Filters erhaltene Filtrat engte man im Vakuum bei 30° C. ein.

Nachdem dasselbe Syrupkonsistenz erhalten hatte, wurde das Enzym durch einen Ueberschuss von Alkohol und Aether ausgefällt. Dass der hohe Procentsatz an anorganischer Substanz im gewöhnlichen Invertin ein nothwendiger Komponent des Enzyms ist, kann aus den mitgetheilten Versuchen geschlossen werden, namentlich aber daraus, dass in einem Falle der Aschengehalt bis auf 1,80% herabgedrückt werden konnte. Die Zusammensetzung der auf diese Weise und durch Fällung mit Bleiacetat gereinigten Präparate schwankte, auf aschefreie Substanz berechnet, wenig um folgende Mittelwerthe: 44,54% Kohlenstoff, 6,52% Wasserstoff und 6,1% Stickstoff.

Nach dieser Zusammensetzung und seinen Reaktionen kann das Invertin nicht unter die gewöhnlichen Eiweisskörper oder die Peptone gerechnet werden; dagegen ist die Zusammensetzung derjenigen des Chitins ähnlich. *H. Will.*

A. Bau: Ueber Gährversuche mit Trehalose. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 305—306.

Die Spaltung der Trehalose in d-Glukose durch Einwirkung der Hefe erfolgt nicht in glatter Weise, sondern ziemlich unregelmässig. Das geht sowohl aus den Versuchen von Kalanthar wie aus den Versuchen des Verf.'s hervor. Das die Trehalose spaltende „Princip“ muss in diesen Hefen ganz anders geartet sein als die gewöhnlichen Enzyme.

Die Gährversuche mit Reinkulturen und der von dem Verf. gewählten Hefenährlösung (Abkochung von Hefe mit Wasser) ergaben zunächst, dass die Gährung bei den meisten untersuchten Organismen — wenn solche stattfand — langsam eintrat und schleppend zu Ende geführt wurde.

Im Laufe der Zeit wurde die Trehalose vergohren durch die Hefen U S, U F, O F, O S, Logos, S. ellipsoideus II, S. Pastorianus I, II, III, sowie Monilia candida, während eine Laktose spaltende Hefe eine nicht nennenswerthe, Pombe und S. apiculatus kaum oder wahrscheinlich nicht eine Veränderung der Trehalose hervorriefen. Im Allgemeinen hat die Vergährung von Trehalose einige Aehnlichkeit mit dem Gährverlauf von Monilia in Rohrzuckerlösung, nur ist die Gährung noch träger. Invertin veränderte Trehalose nicht.

Während es unzweifelhaft feststeht, dass einige Schimmelpilze nach den Versuchen Bourquelot's ein Trehalose spaltendes Enzym, die Trehalase, enthalten, erscheint es Verf. nicht angebracht, ein solches für die echten Hefen, soweit sie vorläufig untersucht sind, anzunehmen. Hiergegen spricht zu sehr die Unregelmässigkeit, der Spaltung, wie der äusserst langsame Gährverlauf.

Die Hydratisirung der Trehalose muss vielmehr dem lebenden Protoplasma oder Bestandtheilen desselben zugeschrieben werden.

Natürlich muss, wenn Trehalose vergohren wird, diese vorher in d-Glukose zerlegt werden. Es dürfte hier das Gleiche der Fall sein wie bei dem Verhalten von Monilia candida gegenüber Rohrzucker.

Zur Unterscheidung von Hefen-Arten und -Rassen ist die Trehalose nicht verwendbar. *H. Will.*

O. Emmerling: Ueber Spaltpilzgährungen. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 1915—1918.

Verf. beschreibt einen Gährungsprocess, welchen die Aepfelsäure unter dem Einfluss einer bestimmten, rein kultivirten Mikrobe erleidet. Letztere zeigt alle Eigenschaften des von Escherich zuerst im Darm von Säuglingen aufgefundenen Bacillus lactis aërogenes.

In zuckerhaltiger Bouillon bei 37° C. entwickelte er unter Säurebildung reichlich Wasserstoff und Kohlensäure im Verhältniss 1:1.

Die Aepfelsäure-Lösung, worin das ursprüngliche Pilzgemisch gewachsen war, hatte Veränderung erlitten, es hatte sich viel Kohlensäure gebildet, ausserdem flüchtige Säuren und Bernsteinsäure. Nun wurde versucht, ob der B. aërogenes in reinem Zustande die gleichen Veränderungen hervorruft. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 20 g Aepfelsäure in 500 ccm Wasser mit Natriumkarbonat neutralisirt, so dass die Flüssigkeit eine Spur alkalisch reagirte, mit 0,2 g Pepton, 0,1 g Kaliumphosphat, 0,05 g Magnesiumsulfat und 2 Tropfen einer Chlorcalciumlösung versetzt, sterilisirt und mit einer Spur des Spaltpilzes versetzt. Im Brutschrank trübte sich der Inhalt des mit Watte verschlossenen Kolbens bereits nach 24 Stunden; nach 14 Tagen war er gänzlich undurchsichtig und mit schleimigen Pilzhäuten durchzogen. Die Aepfelsäure war gänzlich verschwunden. Alkohole hatten sich nicht gebildet. Es waren entstanden 4,5 g Kohlensäure; die nach dem Ansäuern beim Destilliren übergehenden flüchtigen Säuren wurden als Calciumsalz gewogen; ihre Menge betrug 4,3 g bezw. 3,2 g Essigsäure, woraus die flüchtige Säure fast nur bestand. Spuren von Ameisensäure konnten nachgewiesen werden.

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch sehr reichliches Ausäthern 11,5 g Bernsteinsäure gewonnen. Der Vorgang lässt sich gut durch die Formel:

$$3\,C_4H_6O_5 = 2\,C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$

ausdrücken.

Bei dieser Gelegenheit möchte Verf. die in den Lehrbüchern verbreitete Angabe, dass auch Bierhefe die Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reducire, dahin richtigstellen, dass reine bakterienfreie Hefe, wie durch den Versuch gezeigt wurde, eine solche Thätigkeit nicht ausübt; in den beobachteten Fällen ist ebenfalls Bakterien die Wirkung zuzuschreiben. *H. Will.*

T. A. Glendinning: Ueber die praktische Bedeutung der gährfähigen Substanzen im Bier. — Journ. of Fed. Inst. Brew. 1899, **5**, 21; Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 333—334 und 342—345.

Frühere Untersuchungen von fertigen Bieren brachten Brown und Morris zu dem Schluss, dass dieselben gar keine oder nur Spuren von freier Maltose enthalten. Später hat es sich gezeigt, dass, wenn auch freie Maltose sich nicht in Bieren findet, welche unter normalen Verhältnissen abgezogen sind, sie doch in der Regel eine bestimmte Menge anderer vergährbarer Substanzen enthalten. Die ersten Stadien der Nachgährung finden auf Kosten der niederen Amyloïne statt, und in dem Grade, in welchem

die Nachgährung vorschreitet, wird der allmählich vergohrene Extrakt reicher an Dextrin und ärmer an Maltose, bis nach längerer Lagerung sowohl normale wie hohe Maltodextrine verschwinden und das stabile Dextrin langsam angegriffen wird.

Wird ein Bier im Fass in Zwischenräumen nach dem Schlauchen untersucht, so konstatirt man eine stetig fortschreitende Gährung, die nach einiger Zeit gleichmässig abnimmt, bis sie zuletzt, wenn das Bier gut ausgereift und mit Ausnahme des freien Dextrins alles vergohren ist, ihr Ende erreicht. Wird dasselbe Bier nach dem Schlauchen forcirt, so wird es viel schneller unthätig, und wenn man es vor dem Forciren durch Abdampfen vom Alkohol befreit und dann ein wenig frische Hefe zugiebt, kann man die gährfähigen Amyloïne ausserordentlich schnell und gründlich in zwei bis drei Tagen fortschaffen. Dieses Stadium wird deutlich durch das Verschwinden der erwähnten Zuckerarten angezeigt, es ist völlig verschieden von der langsamen Gährung, welche nachträglich bei Forcirtemperatur einsetzt. Man zieht aus dieser Thatsache Vortheil zur Bestimmung der gährfähigen Substanz des Bieres.

200 ccm Bier werden auf dem Wasserbade zu etwa der Hälfte des Volumens eingedampft und dann wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht.

Kupferreduktionsvermögen: 50 ccm werden abgemessen; man setzt etwas Thonerde zu, füllt auf 100 ccm auf und filtrirt. Das Kupferreduktionsvermögen wird in 5 oder 10 ccm bestimmt.

Gährung: 50 ccm werden abgemessen, mit ein wenig gepresster und gewaschener Hefe versetzt und auf 24° C. gebracht. Nach Beendigung der Gährung (48—72 Stunden) setzt man etwas Thonerde zu, verdünnt auf 100 ccm, filtrirt und bestimmt das Kupferreduktionsvermögen in 25 ccm.

Das Reduktionsvermögen berechnet man nach den von Brown, Morris und Millar festgelegten Regeln.

Diese Methode berücksichtigt den Dextringehalt der gährfähigen Amyloïne nicht, welcher etwa 10—20 % des Maltosegehaltes ausmachen kann, aber das vergohrene Dextrin lässt sich aus den polarimetrischen Ablesungen des vergohrenen und unvergohrenen Bierextraktes bestimmen.

Bau hat angegeben, dass alle gewöhnlichen Hefenarten ungefähr dasselbe Resultat geben, und dass Würzen, die mit ober- oder untergährigen Hefen vergohren sind, mit der einen so gut wie mit der anderen analysirt werden können. Die Resultate des Verf.'s, welcher Betriebshefen der verschiedenen englischen Gährungssysteme verwendete, bestätigten diese Angaben vollständig. Wenn darnach derselbe Untersuchungsgang genau befolgt wird, so geben verschiedene Betriebshefen übereinstimmende Resultate in der Bieranalyse.

Verf. weist darauf hin, wie schwer es jetzt sei, eine klare, scharfe Grenze zwischen dem Aufhören der „primären Gährung“ und dem Beginn der „sekundären Gährung“ zu ziehen. Die Menge gährfähiger Substanzen im Bier beim Schlauchen kann innerhalb weiter Grenzen willkürlich verändert werden, so dass dieselbe gährfähige Substanz entweder zur primären oder zur sekundären Gährung gezogen werden kann, je nachdem sie vergohren ist oder nicht, wenn das Bier in das Fass geschlaucht wird.

Die in einem Bier verbleibende Menge gährfähiger Substanzen wird an seinem Attenuationsgrad bemessen und nicht an seinem specifischen Gewicht beim Schlauchen. Specifisches Gewicht und Attenuationsgrad sind nicht das Gleiche, wiewohl sie häufig verwechselt werden.

Das gleiche specifische Gewicht beim Schlauchen kann daher sowohl bei hohem als bei niederem Procentsatz gährfähiger Substanzen Geltung haben, je nach der ursprünglichen Zusammensetzung der Würze. Der Procentsatz gährfähiger Substanzen kann neben einem bestimmten specifischen Gewicht innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken.

Die für die Attenuation bestimmenden Faktoren sind verschiedenartig und zahlreich: die Menge der auf das Fass kommenden Hefe, Kraft der Hefe, der Grad etwaigen Pumpens und Aufziehens, Temperatur und specifisches Gewicht, bei welchem die Hefe entfernt wird, Art und Weise des Herunterkühlens u. s. w. Die Verwendung von Mehl oder anderen diastatischen Hilfsmitteln während der Gährung vermehrt die gährfähigen Substanzen durch Zerstörung der normalen Maltodextrose, und in Folge dessen kann bei zweckmässigem Verfahren das specifische Gewicht eines so behandelten Bieres auf einen niedrigeren Stand geführt werden, als bei einem ähnlichen unbehandelten Bier. Das erklärt auch das meist schnelle Reifen derartig behandelter Biere.

Zum Schluss bespricht Verf. die Anwendung seiner Ausführungen auf Fass- und Flaschenbier. *H. Will.*

John Heron: Das Schleimigwerden des Bieres. — Diary for the Brewing Room 1899; Allg. Brauer- und Hopfen-Ztg. 1899, 1877.

Verf. hat gefunden, dass der Organismus, welcher in den englischen Bieren das Schleimigwerden erzeugt, zu keiner der bisher bekannten Species gehört. Die Krankheit wird durch einen Kokkus von besonderer Kleinheit hervorgerufen. Derselbe nimmt mit der Zeit eine verlängerte Form an, indem er sich zu gleicher Zeit in der Mitte einschnürt, bis er das Aussehen eines Schwingkolbens hat, an dessen Enden deutlich ein Kern sichtbar ist, wie bei der ursprünglichen Form. Nach Verlauf einiger Zeit nehmen diese beiden Enden eine in der Quere verlängerte Form an, während sich zugleich die mittlere Partie wie früher einschnürt und der Mikroorganismus dann das Aussehen von zwei Schwingkolben hat, die gegen einander gestellt sind, oder wie Sarcina aussehen. Mit sehr starker Vergrösserung unterschied man deutlich eine sehr durchscheinende Membran, die sie umgiebt. Später trennen sich die beiden Kolben von einander, während sie von der schleimigen Membran umgeben bleiben.

Nach Verlauf einer längeren Kulturzeit trat eine neue Modifikation ein. Die Membran, welche die beiden Kolben umfasst und mehr oder weniger genähert hielt, begann sich zu zertheilen und zu verschwinden oder vielmehr einzuschrumpfen; zugleich schienen die beiden Kolben Schwankungen durchzumachen, bis man endlich den Anfang einer Kette oder eines Rosenkranzes bemerkte. Dies ist die Zoogloeaform des Schleimfermentes, und man bemerkt sie nur im Biere, das schon lange schleimig ist. Beim Beginn des Schleimigwerdens beobachtet man sie nicht. Bier, welches durch dieses Ferment schleimig wird, hat keine oder fast keine Acidität, wohl aber einen eigenen, ekelhaften Geschmack, den man nicht wieder vergisst, wenn man ihn einmal gespürt hat.

Ausser der beschriebenen Form erzeugt der Mikroorganismus noch eine andere, welche die Eigenschaft hat, im Biere eine starke Acidität zu entwickeln. Unter gewissen Bedingungen scheint sich die Sarcinaform zu spalten; die zwei Schwingkolben, welche daraus entstehen, führen rasche, oft zitternde, hier und da kreisförmige Bewegungen aus; zugleich nimmt der Mikroorganismus eine längere Form an. Wenn diese Erscheinung eintritt, bekommt das Bier binnen wenigen Tagen einen stark sauren Geschmack und jede Spur von Schleim verschwindet.

Eine Reinkultur des Mikroorganismus ist nicht im Stande, in gezuckerter Würze oder in sterilisirtem Bier das Schleimigwerden hervorzurufen. Sobald jedoch gleichzeitig einige Hefenzellen in die Flüssigkeit gebracht werden, oder wenn eine mit Reinhefe versetzte gezuckerte Würze mit einer Reinkultur des Schleimfermentes geimpft wird, tritt das Schleimigwerden innerhalb einiger Tage auf.

Es scheint demnach, dass die unumgängliche Voraussetzung des Schleimes die Anwesenheit von Hefe im aktiven Zustande ist, zusammen mit einer gewissen Form von Sarcina, in einer schwach gehopften Würze von geringerer Acidität wie der normalen. Es liegt also hier eine Form der Symbiose vor. In den Brauereien, welche von dem Ferment heimgesucht werden, muss man die Acidität der Biere vermehren und mehr Hopfen verwenden. Die neuen Hopfen, welche reich an Bitterstoff sind, besitzen allein antiseptische Eigenschaften. *H. Will.*

H. Will: Eine Mycoderma-Art und deren Einfluss auf Bier. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 391—397, 407—410 und 435—438.

Verf. erhielt ein obergähriges Bier zur Untersuchung, weil sich in demselben Krankheitserscheinungen in der Weise geltend machten, dass die Farbe immer heller wurde, also bis zu einem gewissen Grade eine Entfärbung eintrat.

Als Ursache dieser Krankheitserscheinungen wurde eine Mycoderma-Art erkannt.

Sämmtliche mit den verschiedensten Substraten ausgeführten Versuche bestätigten übereinstimmend die ungemein langsame Vermehrung von Mycoderma bei niederer Temperatur. Es ergiebt sich aber hieraus und aus der direkten Beobachtung an den mitgetheilten Versuchsreihen, dass die entfärbende Kraft des Mycoderma in kurzer Zeit nur bei höherer Temperatur, bei welcher sich die Obergährungen vollziehen, zur Wirkung kommt. Bei niedriger Temperatur sowie kräftiger Haupt- und Nachgährung wird Mycoderma im Allgemeinen nicht aufkommen. Einige orientirende Versuche mit Reinkulturen von Mycoderma und mycodermaähnlichen Organismen verschiedenen Ursprungs haben übrigens gezeigt, dass einzelne derselben innerhalb 11 Tagen bei 20 bis 24 ° C. Würze ebenfalls in nicht unbeträchtlicher Weise entfärben.

Uebereinstimmende Beobachtungen haben ergeben, dass bei kräftiger Vermehrung der Mycodermazellen, oder, was gleichbedeutend ist, bei starker Infektion mit Mycoderma obergähriges Bier im Geschmack ungünstig beeinflusst wird, während bei Untergährungen kaum eine Geschmacksdifferenz bestand. Gleichwohl hat eine Reihe von Versuchen und Beobachtungen an Jungbier von Reinhefe, welches mit der vorliegenden Mycoderma-Art geimpft war, gezeigt, dass unter Umständen auch bei niederer Temperatur eine stärkere Vermehrung eintreten kann, durch welche der Geschmack und der Geruch des Bieres beeinträchtigt wird.

Von wesentlichem Einfluss hierauf ist jedenfalls, ob gleichzeitig überhaupt Hefe vorhanden ist und in welchen Mengen sowie in welchem Zustande. Hefenfreies Bier wird sehr stark im Geruch und Geschmack beeinflusst. Nach 4 Monaten besass das Bier einen intensiv schimmligen Geruch und Geschmack.

Die untersuchte Mycoderma-Art entwickelt in Würze keine Säure, grosse Mengen dagegen in Bier. Vielleicht ist es die Säurebildung, welche von Einfluss auf die Entfärbung von obergährigem Bier bei Gegenwart grösserer Mengen der vorliegenden Mycoderma-Art ist. Alkohol wird in Würze nicht erzeugt.

Zum Schluss werden noch Versuche über die Widerstandsfähigkeit alter und junger Mycodermazellen gegen Erhitzen in verschiedenen Flüssigkeiten mitgetheilt. Die Ausbildung von besonderen Dauerzellen ist sehr unwahrscheinlich. *H. Will.*

Iwan Schukow: Ueber reine Weinhefen. — Zeitschr. Spiritus-Ind. 1899, **22**, 157—158.

Um die Tauglichkeit einiger Rassen der Weinhefen für die Branntweinbrennerei zu untersuchen, hat Verf. eine Reihe von Versuchen im Laboratorium angestellt, durch die das Verhalten dieser Hefen zu Malzwürze und der Typus bezüglich der Vergährung bestimmt werden sollte. Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt: 1. mit Melitrioselösung und 2. mit gehopfter Würze. Für die erste Reihe wurde 1 %-ige Melitrioselösung mit Hefenabkochung bereitet, in kleine Fläschchen gebracht und sterilisirt. Die geimpften Kölbchen blieben drei Wochen bei 25—25,5° stehen. Hierauf wurden 3 ccm der von den Hefen abfiltrirten Flüssigkeit mit 1 ccm Fehling'scher Lösung vermischt, fünf Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt und die Reduktion beobachtet. Verf. verwendete zu diesem Versuch 57 Hefen. Für die zweite Reihe der Versuche wurden etwa 250 ccm sterilisirte gehopfte Bierwürze von 11,6° B. in sterilisirte Flaschen, die mit Wattepfropfen verschlossen waren, gefüllt, mit der entsprechenden Hefenrasse geimpft und auf 25—25,5° gebracht. Von Zeit zu Zeit wurden die Kulturgefässe gewogen und dauerte der Versuch so lange, bis der Verlust an Kohlensäure während 24 Stunden 0,1 g nicht überstieg. Wie aus den in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten ersichtlich ist, muss man die grösste Zahl der untersuchten Rassen zum Typus Saaz rechnen, nur die Hefe Nieder-Ingelheim gehört zum Typus Frohberg. Keine von den untersuchten Rassen nähert sich dem Typus Logos oder Pombe. Einen dem Schizos. Pombe naheliegenden Vergährungsgrad gab die Hefe S. mellacei (Jamaika). *H. Will.*

H. Müller-Thurgau: Zum Einfluss der schwefligen Säure auf die Gährung. — Weinbau und Weinhandel 1899, 17, 244—245 und 252—253.

Ein erster orientirender Versuch sollte zunächst Aufschluss über die anzuwendende Menge schwefliger Säure geben, sowie über deren Einfluss auf den Gährverlauf sowie bei der gewöhnlichen spontanen Gährung als auch dann, wenn in dem Moste neben der Eigenhefe eine kräftige Reinhefe wirkte.

Der Einfluss der zugeführten Reinhefe Steinberg bei fehlender schwefliger Säure war zu erkennen, aber doch so wenig hervorragend, dass man denselben eventuell der grösseren anfänglichen Hefenzahl zuschreiben könnte. 20 mg schwefliger Säure im Liter vermögen die Gährung nur wenig zu hemmen. Bemerkenswerth ist dagegen die Hemmung bei 40 mg, namentlich da, wo nur die Eigenhefe wirkte. Letztere besitzt offenbar eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure und wird von dieser weniger beeinträchtigt. Noch deutlicher tritt das bei 60 und 80 mg Säure hervor. Der Charakter des Weines wird dementsprechend durch die Reinhefe in höherem Grade beeinflusst, als wenn der Traubenmost nicht eingebrannt wird.

Verf. glaubt, dass der in dem zweiten Versuche ersichtliche geringe Einfluss von 41 mg schwefliger Säure in Zusammenhang stehe mit der reichlichen Hefemenge, die sich in dem Moste vorfand, als dem natürlichen Moste eingebrannter zugesetzt wurde. Immerhin machte sich in den ersten zwei Tagen eine verminderte Gährungsintensität deutlich bemerkbar. An den zwei folgenden Tagen nahm dagegen die Gährung in den eingebrannten Weinen dermaassen zu, dass die nicht eingebrannten sogar überholt wurden. In den stärker eingebrannten Mosten (82 mg schweflige Säure) war die Verzögerung der Gährung schon recht beträchtlich.

Wie aus den weiteren Beobachtungen zu schliessen, wird durch ein so starkes

Einbrennen ein grosser Theil der Hefen getödtet. Die übrigbleibenden Hefen vermögen sich anfangs nur langsam zu vermehren, so dass eine Reihe von Tagen bis zum Eintritt einer bemerkbaren Gährung verfliesst.

Allmählich steigert sich dann allerdings die Vermehrungsfähigkeit, sei es, weil nach den Beobachtungen des Verf.'s der Gehalt des Mostes an freier schwefliger Säure fortwährend abnimmt, oder weil die auf einander folgenden Generationen der Hefenzellen sich immer mehr an die schweflige Säure gewöhnen. Wahrscheinlich wirken diese beiden Umstände zusammen. Selbst bei einem Gehalt von 123 mg im Liter blieben einzelne Hefen am Leben, riefen aber erst nach 24—30 Tagen merkbare Gährung hervor.

Bei den meisten Versuchsreihen hatte, wie die wiederholte Analyse ergab, die Säure keine Abnahme erlitten. Bei allen eingebrannten Weinen hatte eine Säurebildung stattgefunden, die mit wenigen Ausnahmen beträchtlicher war als der Säureverlust in Folge der Weinsteinausscheidung. Eine weitergehende Abnahme war nur bei den nicht eingebrannten Proben zu konstatiren, und zwar namentlich bei den später untersuchten, auf welchen allerdings auch ganz schwache Decken von Kahmpilz beobachtet wurden. Die Hefe der nicht eingebrannten Weine enthielt sehr viel Apiculatuszellen. In den schwach eingebrannten Proben (mit 40 mg) hatte sich die Apiculatushefe viel weniger zu entwickeln vermocht und in den Proben mit anfänglich 80 mg schwefliger Säure konnten lebende Zellen dieser Hefe nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wodurch die Säureabnahme in den eingebrannten Weinen verhindert wurde, liess sich aus diesen Versuchen noch nicht erkennen. Versuche vom Jahre 1898 bestätigten die angeführten Ergebnisse; ausserdem lieferten sie folgende Resultate:

1. Die kultivirten Rassen der eigentlichen Weinhefe sind verschieden empfindlich gegen den Einfluss der schwefligen Säure.

2. Am widerstandsfähigsten erwiesen sich die gährkräftigsten, auch gegen Alkohol wenig empfindlichen Hefen Steinberg 1 und Assmannshausen 5, dann folgen Bordeaux 2, Piesport, Burgund, Dézaley, Champagne 4 etc. Wenig widerstandsfähig zeigten sich z. B. Wädensweil 4, Malans 2, Karthaus 7.

3. Bei stärkerer Aussaat vermögen die Hefen einen schweflige Säure enthaltenden Wein nicht zu vergähren, in welchem sie bei schwacher Aussaat nicht aufkommen.

4. Saccharomyces apiculatus 3 wird von geringen Mengen schwefliger Säure getödtet, ebenso erwies sich Saccharomyces Pastorianus als ziemlich empfindlich.

5. Für eine Anzahl von Rassen der eigentlichen Weinhefe (S. ellipsoideus) wurde nachgewiesen, dass durch öftere Kultur in eingebranntem Traubensaft die Hefe sich an die schweflige Säure gewöhnen kann und dadurch wiederstandsfähiger gegen dieses Gift wird.

6. In der Gährungspraxis kann es in gewissen Fällen, wo eine reine Gährung sonst schwierig herbeizuführen ist, zweckmässig sein, im Obst- und Traubensaft vor Beginn der Gährung durch mässiges Einbrennen verschiedene nachtheilig wirkende Organismen zu tödten, um ein besseres, reingährigeres und haltbareres Produkt zu erzielen. Bei nicht zu starkem Einbrennen bleiben die kräftigen Weinhefen leben d. Ueberdies kann man noch eine gegen die schweflige Säure wiederstandsfähige oder eine an diese gewöhnte Reinhefe hinzufügen. Ein solches Verfahren empfiehlt sich namentlich auch bei der Verarbeitung der faulen, von den gesunden abgesonderten Trauben.

H. Will.

Bier.

C. Bleisch: Der Werth einer sorgfältigen Sortirung der Gerste. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 195—197.

Durch Versuche und auf Grund dieser angestellte Berechnung wird nachgewiesen, dass, wenn man ungleiche Gerste nach Grösse der Körner sortirt und die erhaltenen Sorten getrennt vermälzt, eine wesentlich erhöhte Ausbeute aus dem Gerstenmaterial erhalten werden kann. *L. Aubry.*

A. Reichard: Zur Beurtheilung des Malzes. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 95—97 und 110—113.

Bei der Beurtheilung des Malzes nach den äusseren Merkmalen kommen in Betracht die Sinkprobe, die Beissprobe, die Blattkeimlänge und das Diaphanoskop, welche Verf. einer Besprechung unterzog, welche sich auf eingehende Versuche im Laboratorium stützte, deren Resultate mit dem beobachteten Verhalten der betreffenden Malze in der Praxis verglichen wurden. Die Sinkprobe wurde in der Weise ausgeführt, dass 100 Körner in ein ca. 800 ccm fassendes weites Becherglas kamen; darauf wurde Brunnenwasser in starkem Strahle einfliessen gelassen, so dass die Körner stark durcheinander gewirbelt wurden. Nach 20 Minuten langem Stehen wurde die Zahl der Sinker festgestellt und unter diesen die Zahl der platt am Boden liegenden Körner eigens notirt, im Gegensatz zu den ganz und halb aufrecht stehenden. Aus den Untersuchungen geht hervor: 1. Die Zahl der Sinkkörner steigt im Allgemeinen mit der Abnahme der Qualität des Malzes. 2. Die Zahl der plattliegenden Körner steigt ebenfalls mit der Abnahme der Qualität des Malzes. 3. Das procentige Verhältniss der plattliegenden Körner zum Mittel der Sinker gestaltet sich mit der Abnahme der Malzqualität kontinuirlich günstiger für die ersteren. 4. Die Menge der Sinker für mittelgutes Malz beträgt durchschnittlich ca. 20 Körner — eine von der Praxis häufig angenommene Zahl. 5. Es ist nicht angängig, die Sinkprobe für sich allein als ausschlaggebend bei der Beurtheilung der Mehlkörperbeschaffenheit zu betrachten.

Zur Beurtheilung des Malzes gehören auch die Blattkeimprobe und die Beschaffenheit der Spitzen in Gemeinschaft mit den anderen Methoden. Es ist im Allgemeinen richtig, dass mit fortschreitendem Wachsthum des Blattkeimes auch die Auflösung d. i. die Lockerung des Kornes bis zur Spitze fortschreitet, demnach ein gut entwickelter Blattkeim auch eine gute Durchlösung andeutet, welche bis zur Spitze fortgeschritten war. Bei Verarbeitung von speckiger Gerste oder schlechter Mälzungsarbeit trifft dies aber nicht immer zu und es ist möglich, dass bei guter Entwicklung des Blattkeims schlechte Auflösung vorliegt, was an Beispielen nachgewiesen wird. Es wird vorgeschlagen, die Beschaffenheit der Spitzen durch die Beissprobe festzustellen. Bei einem Malze mit oft sehr langem Blattkeime können beispielsweise die Spitzen, selbst nach 20 Minuten langem Weichen, hart sein. Vorbehaltlich weiterer Untersuchung wird angenommen, dass die Sinkprobe in Verbindung mit der Prüfung der kurz geweichten Körner auf Mürbheit, sowie die Beobachtung des Klarheitsgrades der filtrirten Laboratoriumswürze Fingerzeige geben können über gewisse Eigenschaften eines Braumalzes, die für die Praxis von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein dürften. *L. Aubry.*

A. Reichard: Zur Beurtheilung des Malzes. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 299—303 und 311—314.

Die Sinkprobe des Malzes kann in Verbindung mit der Bestimmung der Blattkeimlänge und der gleichzeitig vorgenommenen Prüfung der 20 Minuten lang geweichten Körner auf Mürbheit einen raschen Ueberblick zur Beurtheilung geben. Eine neue Arbeit sollte Aufschluss geben darüber, ob nicht der Luftgehalt eines Malzkornes gleichfalls ein Kriterium zu dessen Beurtheilung abgeben könnte. Es wurde festgestellt, dass, wenn Malz behufs Bestimmung des specifischen Gewichts mit Alkohol von 96 Vol.-Proc. übergossen wurde, eine reichliche Gasentwicklung stattfand, die etwa 15 Minuten dauerte und dann aufhörte (primäre Luftentwicklung). Nach dieser ersten Periode setzte sich aber eine spärlichere Gasentwickelung bis zum 5. Tage fort (sekundäre Gasentwickelung). Letztere betrug für 15 g Malz bei untersuchten 10 Malzen 0,7—1,0 ccm, die gesammte Luftmenge zwischen 1,9—3,3 ccm. Die zuerst entweichende Luftmenge wird Spelzenluft, die später entweichende Innenluft genannt. Verf. erwog nun die Luftvertheilung im Malzkorn, deren Herkunft und Bedeutung und kam zunächst zu dem Schluss, dass ein Malz um so mehr Luft enthalten wird, je mehr Wasser und Luftwege es während des Keimprocesses enthielt, also je besser das Wachsthum auf der Tenne vor sich ging. Man müsste demnach bei hohem Luftgehalt eines Malzes auf eine gute Qualität schliessen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern maassgebend für die Qualität des Malzes ist ausser der Menge der Luft im Korn noch die Vertheilung derselben, worüber die Sinkprobe Aufschluss giebt. Durch Versuche wird festgestellt, dass die Sinkprobe zeigt, wie die specifischen Gewichte im Korn vertheilt sind. Bei gleichmässiger Vertheilung wird sowohl das sinkende als auch das schwimmende Korn eine horizontale Lage einnehmen; die Anzahl der horizontal liegenden Körner verräth daher eine gute Auflösung, wenn diese Körner schwimmen; solche Sinker in grosser Anzahl bedeuten aber ein schlechtes Malz. Bei ungleicher Vertheilung stellt sich das Korn vertikal, den schweren Theil nach unten, den lufthaltigen nach oben gerichtet. Aus den durch die Sinkprobe erhaltenen Aufschlüssen über die Vertheilung der Luft — den specifischen Gewichten — zieht der Verf. Schlüsse zur Qualitätsbeurtheilung der Malze. Desgleichen bietet die Weichprobe dem Verf. Anhaltspunkte für die Beurtheilung, je nachdem das Wasser in das Korn eindringt und dasselbe durchweicht. Ein 20 Minuten langes Weichen genügt, damit das Wasser in das Korn eindringe, um die alsdann näher beschriebenen Veränderungen hervorzubringen, nach welchen die Mehlkörper alsdann klassificirt werden. Es wird aber noch darauf aufmerksam gemacht, dass bei beispielsweise durch das Poliren verletzten Malzkörnern die Sink- und Weichprobe mit Vorsicht aufzunehmen sei. *L. Aubry.*

C. Bleisch: In welcher Weise beeinflusst mangelhafte Tennen- und Darrführung die Beschaffenheit des fertigen Malzes? — Zeitschr. ges. Brauw 1899, **22**, 183—184.

Verf. theilt Versuche mit, welche folgende Möglichkeiten zum Ausdruck bringen sollten. 1. Mangelhafte Tennenführung und zu rasche Darrung. 2. Mangelhafte Tennenführung und kunstgerechtes Darren. 3. Kunstgerechte Tennenführung und zu rasches Darren. 4. Kunstgerechte Tennen- und Darrführung. (Diese vier Versuche wurden mit 70° R. (im Malz gemessen) Abdarrung ausgeführt.) 5. Das bei Versuch 4 erhaltene Malz wurde bis 95°—98° R. hinaufgefeuert und diese Temperatur 2 Stunden

gehalten. Diese Versuche wurden im Laboratorium der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München ausgeführt. Die in einer Tabelle dargestellten Untersuchungsresultate aus den gewonnenen Malzen lassen erkennen, dass das Malz aus Versuch 1 am schlechtesten war. Braunglasig und hart widersteht es der Schrotung, bleibt in der Ausbeute zurück und das Fermentationsvermögen ist fast vollständig verloren gegangen. Versuch 2 zeigte, dass ein auf der Tenne mangelhaft gelöstes Malz während der Schwelke bei einer sorgsamen Darrführung immer noch sehr verbesserungsfähig ist. Das bei Versuch 3 zu rasch abgedarrte Malz hatte auch harte Beschaffenheit erhalten, war aber entschieden besser als 1. Versuch 4 gab naturgemäss das beste Resultat. Versuch 5 zeigte, wie gefährlich es beim bayerischen Darrprocess ist, hohe Abdarrtemperaturen länger auf das Malz einwirken zu lassen, und bestätigt das schon oft gefällte Urtheil über die Unzweckmässigkeit des langen Abdarrens. Es ergiebt sich demnach, dass glasige Körner, oft namentlich in Verbindung mit braunglasigen, Fehler auf Tenne und Darre andeuten. *L. Aubry.*

C. Bleisch: Vergleichende Beobachtungen über pneumatische Trommelmälzerei und Tennenmälzerei. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 363—365 und 375—378.

In einer in der Unionsbrauerei von Schülein & Co. in München aufgestellten Galland'schen Trommel für 10 000 kg Gerste und auf der in der gleichen Brauerei befindlichen Tenne wurden mit derselben Gerste vergleichende Mälzungen ausgeführt und diese von der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München analytisch verfolgt. Die Ergebnisse waren folgende: Gemälzt wurde eine schwere böhmische Gerste mit dem Hektolitergewicht von 72,5 kg und 10,28 % Proteïn in der Trockensubstanz. In der Trommel wurden bestimmt die Temperaturen und Luftgeschwindigkeiten, sowie der Feuchtigkeitsgehalt und Kohlensäuregehalt der Luft. Auf der Tenne wurden Temperatur und Kohlensäure im Haufen und ausserdem noch die relative Feuchtigkeit im Tennenraum bestimmt. Beide Malze wurden alsdann gedarrt und die Darrmalze untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die Trommel insofern günstiger arbeitet als die Tenne, als sie kalte Haufenführung zulässt, und deshalb war auch die Auflösung bei der Keimung in der Trommel eine fortschreitend bessere als auf der Tenne. Der Kohlensäuregehalt war in der grossen Trommel höher gefunden, als ihn seinerzeit Schütt an einer kleinen Trommel nachgewiesen hat, woraus geschlossen wird, dass diese grossen Trommeln nicht so leicht zu ventiliren sind. Der Geruch in der Trommel war unstreitig ein viel frischerer wie auf der Tenne. Der Vergleich der Resultate der mechanischen und chemischen Analyse im Verlauf des Keimungsprocesses und kurz vor dem Ziehen in der Trommel und auf der Tenne zeigten im Wesentlichen keine grossen Unterschiede. Beide Malze waren im Blattkeim etwas kurz. Das Fermentativvermögen kurz vor dem Ziehen lag bei dem Trommelmalz etwas höher. Der präexistirende Zucker, sowie die Eiweissstoffe liessen keine bemerkenswerthe Unterschiede erkennen. Nachdem noch über die Ventilationsverhältnisse in der Trommel unter Anziehung der Beobachtungsresultate einige Bemerkungen gemacht werden und auf die ungleiche Luftvertheilung hingewiesen wird, welche theilweise eine grössere Ansammlung der Kohlensäure in der Trommel zuliessen, wird der Anschauung Ausdruck verliehen, dass die Einführung solcher grossen Trommeln in die Industrie einen grossen Fortschritt für die pneumatische Mälzerei bedeutet. *L. Aubry.*

Frank E. Lott: Untersuchungen über den Einfluss von Schimmel auf Malz in Beziehung auf Zusammensetzung des aus schimmligem Malz hergestellten Extraktes und Bieres. — Journ. Feder. Inst. Brew. 1899, **5**, 1. Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 276—280.

Der Zweck der Untersuchungen war, festzustellen, worin sich der Extrakt aus schimmligem Malz von jenem aus gesundem Malz unterscheidet und inwiefern schimmliges Malz gesundes bei gemeinsamer Verarbeitung beeinflusst. Von der Anschauung ausgehend, dass der blaue Schimmel (Penicillium glaucum und Aspergillus glaucus) der verbreitetste ist, wurde hauptsächlich Malz mit blauem Schimmel gewählt ohne Rücksicht auf den gerade vorliegenden Organismus; ausserdem wurde noch der rothe Schimmel (Fusarium hordei) ins Auge gefasst. Aus schimmligem Malz wurden die schimmligen und gesunden Körner herausgesucht, um getrennte Analysen von diesen zu machen. Die Untersuchung erstreckte sich auf Ermittelung der im Wasserextrakte und in der bereiteten Würze enthaltenen Kohlenhydrate, Stickstoffsubstanzen und Säure, sowie der Vergährbarkeit. Aus den Versuchen ergaben sich in Bezug auf den Unterschied im Extrakt von schimmelfreien und verschimmelten Körnern: a) Der eigenthümliche Geruch und Geschmack des Schimmels überträgt sich weder auf den Extrakt noch auf das Bier. b) Die Farbe der Würze wird durch Schimmel tiefer. c) Der Gesammtextrakt wird durch Schimmel herabgesetzt. d) Das Verhältniss von Zucker zu Nichtzucker wird herabgesetzt, und der Gehalt an direkt vergährbaren Substanzen ist wesentlich verringert; infolgedessen enthält Bier aus schimmeligem Malz weniger Alkohol. e) Die inaktiven Substanzen scheinen bei schimmeligem Malz nicht grösser zu sein, doch enthält es eine grössere Menge von Stickstoffsubstanzen; daher wird daraus hergestelltes Bier sich meist nicht gut halten. f) Der Säuregehalt des Extraktes verschimmelter Körner ist wesentlich höher als bei schimmelfreien. g) Die diastatische Wirksamkeit von verschimmelten Körnern scheint höher zu sein als bei schimmelfreien Körnern desselben Malzes.

Verschimmelte Körner scheinen auf die nicht schimmeligen lösend zu wirken, wodurch die Extraktausbeute erhöht wird. Von den beiden Schimmelarten, über die sich die Untersuchung erstreckte, giebt der rothe Schimmel tiefer gefärbten Extrakt und scheint mehr stickstoffhaltige Bestandtheile zu liefern.

An die mitgetheilten Beobachtungen reihen sich in der Veröffentlichung eine Anzahl von Vorschlägen an, wie in der Praxis der Schimmel beim Mälzen vermieden und dessen Entwicklung hintangehalten werden kann. *L. Aubry.*

J. Brand: Zur Kolorimetrie der Würzen und Biere. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 251—253.

Anschliessend an eine frühere Mittheilung über ein Gemenge von Theerfarbstoffen, welches als Bierkouleur in den Handel kam, theilt Verf. mit, dass ihm ein solches Gemenge vorzügliche Dienste leistete zur Herstellung von Flüssigkeitskolorimetern. Ein Mischungsverhältniss von 10 Theilen Viktoriagelb, 1 Theil Patentblau, 2,5 Theilen Echtbraun und 4 Theilen Bordeaux giebt eine Farbe, von der 1,15 g im Liter gelöst, einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung entsprechen. An der wissenschaftlichen Station für Brauerei werden seit langem aus viereckigen Gläsern zusammengestellte Kolorimeter benutzt, welche in Kästchen von Holz oder Blech enthalten sind und die mit den Farbflüssigkeiten in verschiedenen Abstufungen gefüllt sind. Würze oder Bier wird zum Vergleich mit den Normalfarben in eben solche leere Gläser eingefüllt und gegen

das Licht gehalten, alsdann die Parallelfarbe aufgesucht. Zu diesem Vergleich sind stereoskopartige Kästchen sog. Koloriskope in Anwendung und haben sich sehr bewährt.

Die Vortheile derartiger Kolorimeter werden folgendermaassen angegeben: 1. Dieselben lassen einen direkten Vergleich zu und man kann den nächst helleren oder dunkleren Farbegrad mit in Vergleich ziehen, wodurch die Auffindung der Farbe sehr erleichtert wird. Dies ist bei Bestimmungen nach dem Titrirverfahren nicht möglich. 2. Die Auffindung des betreffenden Farbegrades bietet gar keine Schwierigkeiten, da Flüssigkeit mit Flüssigkeit unter denselben Bedingungen mit einander verglichen wird. Schwieriger ist die Farbbestimmung in Apparaten, welchen als Farbenmaass gefärbte Gläser zu Grunde liegen. 3. Die Farbenbestimmung ist eine sehr rasche und können eine beliebige Anzahl von Würzen und Bierproben zu gleicher Zeit und neben einander zum Vergleich gebracht werden. 4. Die Anfertigung oder Ergänzung eines solchen Kolorimeters ist eine sehr einfache und rasche gegenüber solchen Kolorimetern, deren Füllung mit einem aus Würze hergestellten Farbstoff geschieht. 5. Es gestattet die Verwendung dieses Farbstoffs eine direkte Bestimmung der Farbe dunkler Biere, was bei keinem anderen Kolorimeter möglich ist. *L. Aubry.*

L. Aubry: Ein neuer Pasteurisirungsapparat. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 410—413.

Zur Vermeidung des starken Bruches vom Flaschenmaterial hat Rockström in Schweden einen sinnreichen Apparat konstruirt, welcher auf dem Principe beruht, den Druck im Aeussern der Flasche während des Pasteurisirens stets dem Innendrucke gleichzuhalten. Dies wird durch einen automatischen Druckregler bewirkt, der die in den Flaschen herrschenden Temperaturen und Drucke auf einen Ventilbehälter überträgt und damit die Regulirung des Aussendruckes bewirkt. Der sinnreiche Apparat hat bei Versuchen vorzügliche Resultate geliefert und kann ausser für Bier auch zum Pasteurisiren anderer Flüssigkeiten Verwendung finden. *L. Aubry.*

Aufrecht: Zusammensetzung von Malzbieren. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 404.

Das Extrait de Malt Français de Déjardin hat folgende Zusammensetzung:

Spec. Gew. bei 15° C. 1,0351.

In 100 ccm sind enthalten:

Alkohol Gew.-%	Alkohol Vol.-%	Extract	Eiweiss	Milchsäure	Maltose	Asche	Phosphorsäure
5,01	6,40	11,87 g	0,57 g	0,32 g	5,18 g	0,386 g	0,124 g

Eine ähnliche Zusammensetzung hat das Extrait de Malt Parisien nach derselben Quelle als „Malt pur du Docteur Boyé“.

Spec. Gew. + 15° C. 1,0522.

In 100 ccm sind enthalten:

Alkohol Gew.-%	Alkohol Vol.-%	Extrakt	Eiweiss	Milchsäure	Maltose	Asche	Phosphorsäure
7,33	9,23	16,45 g	0,88 g	0,12 g	8,64 g	0,475 g	0,162 g

L. Aubry.

Jos. Brand: Brauerpeche mit hohem Mineralfarbenzusatz. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 397—398.

Die Gepflogenheit, dem zum Auspichen der Fässer dienenden Pech Mineralbestandtheile zuzusetzen, um demselben Färbung zu verleihen und dessen Gewicht zu

erhöhen, wird wiederholt gerügt und auf die Nachtheile eines solchen Gebahrens aufmerksam gemacht. Mineralfarben werden nur zum Zweck der Täuschung verwendet, damit ein gewöhnliches Pech die Undurchsichtigkeit und Farbe von Naturpech zeige. Der höchste Gehalt an Mineralbestandtheilen wurde mit 13,12 % bisher konstatirt. Neuerdings wird jedoch ein Pech unter dem Namen „Manitpech" in den Handel gebracht, das 32,12 % Eisenglanz enthält. Beim Gebrauch des Peches werden die Mineralbestandtheile desselben sich im Pechkessel zu Boden setzen, leicht zu einer Ueberhitzung des Kesselinhaltes führen und ausserdem Veranlassung zur ungleichen Mischung des in das Fass gelangenden Peches mit ihren nachtheiligen Folgen geben.

L. Aubry.

J. Brand: Ueber die eisenlösenden Eigenschaften des Brauerpeches. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 419—420.

Durch einen Betriebsfall, bei welchem eine starke Korrosion am Pichapparat beobachtet wurde, die man dem zur Verwendung gelangenden Pech zuschrieb, wurde eine Untersuchung des Verhaltens von Pech zu metallischem Eisen veranlasst. Diese hatte die Feststellung der Thatsache im Gefolge, dass jedes Pech Eisen löst unter Dunkelfärben. Dem Anschein nach bildet sich zuerst unter Wasserstoffentwicklung ein wenig gefärbtes Oxydulsalz der Harzsäuren, das bei Einwirkung von Luft in das dunkelfarbige Oxydsalz übergeht. Wird solches wie Asphalt schwarze Pech wieder mit Eisenfeile gekocht, so entfärbt es sich unter dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs, um beim Erkalten wieder schwarz zu werden. Helles Kolophonium nahm bei einer zweistündigen Berührung mit Eisenspähnen unter dem Einfluss einer Temperatur von 180—200° C. 0,91 % Eisenoxyd auf. Das Dunkelfärben des Peches während des Erhitzens beim Pichen hat seine Ursache weniger in einer Zersetzung des Peches selbst durch die hohe Temperatur, als in der Bildung einer geringen Menge einer Eisenverbindung des Peches an den Kesselwänden. Jedes gebrauchte Brauerpech enthält verhältnissmässig grosse Mengen von Eisenoxyd. In Porzellan- oder Glasgefässen erhitzt, färbt sich das Pech nicht so rasch dunkel. Interessant war noch die Beobachtung, dass eisenhaltiges Pech an Bier kein Eisen oder nur Spuren desselben abgegeben hatte. Die Gefahr, dass Bier von solchem eisenhaltigen Pech Eisengeschmack annimmt, ist demnach gering, wenn sie auch nicht ausgeschlossen erscheint.

L. Aubry.

Patente.

Ludwig Meyer in Hannover-Hainholz: Verfahren zur Abscheidung des Trubs aus Bierwürze und zum Lüften derselben. — D.R.P. 100918 vom 30. November 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 59.

Zunächst wird das Ausscheiden der in der Würze enthaltenen Trubstoffe bei hoher Temperatur unter Abschluss der Luft und unter Einwirkung eines die Würze mechanisch durcharbeitenden Rührwerkes bewirkt. Erst nachdem die Temperatur der Würze bis auf 55° gesunken ist, wird die Würze gelüftet.

Deutsche Capital-Versorgungs-Bank, G. m. b. H. in Cöln a. Rh.: Verfahren zur Herstellung von Bierwürze aus Malzmehl. — D.R.P. 101755 vom 17. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 317. — Zusatz zum Patent 87516 vom 31. Januar 1894. — Patentbl. 1896, **17**, 579.

Die Diastaselösung bezw. der kalte Satz, welcher zur vollständigen Verzuckerung der in die Braupfanne geleiteten Würze und Nachgüsse dient, wird nicht, wie bei dem durch das Hauptpatent geschützten Verfahren, von der Hauptmaische abgezogen, sondern in der Weise gewonnen, dass eigens für diesen Zweck eine kleinere Malzmaische hergestellt und aus dieser

der flüssige Theil klar abgezogen wird. Der hierbei verbleibende Maischrückstand wird der Hauptmaische vor deren Kochung zugegeben.

Jean Effront in Brüssel: Verfahren zur Gewöhnung von Hefe an die Dextringährung. — D.R.P. 102 631 vom 3. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 479.

Die Hefe wird an die Dextringährung gewöhnt, indem man dieselbe in Zuckerlösungen mit allmählich steigendem Gehalt an geeigneten Nährstoffen und darauf in derartigen Lösungen mit steigendem Dextrin- und fallendendem Zuckergehalt züchtet. Zu diesem Zwecke lässt man die Hefe zunächst in zahlreichen Wiederholungen eine Zuckerlösung vergähren, welcher Nährstoffe, die, wie Kaliumnitrat und Aldehyd, keinen organischen Stickstoff enthalten, zugegesetzt worden sind. Alsdann steigert man die Menge jener Stoffe und fährt damit bis zur Maximumgrenze fort. Die auf diese Weise gewonnene Hefe wird in einer dextrinhaltigen Maische bezw. Zuckerlösung, welcher die oben erwähnten Nährstoffe zugesetzt werden, weiter gezüchtet und unter allmählicher Verringerung und endlichem Fortlassen des Zuckergehalts dahin gebracht, dass die vergohrene Dextrinmaische zur Vergährung technischer Dextrinmaische geeignet wird. *A. Bömer.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Oele, Seifen, Harze, Wachse.

Moriz Kitt: Zur Kenntniss des Elaeokokkaöles. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 23 und 38.

Das Oel stammt von Elaecocca vernicia, aus deren Samen es sowohl durch Pressen, als auch durch Extraktion gewonnen werden kann. Das kalt gepresste Oel ist hellgelblich, das warm gepresste etwas dunkler gefärbt. Nach längerem Aufbewahren besitzt das Oel einen eigenthümlichen, lang anhaftenden unangenehmen Geruch. Erhitzt man das Oel in einer Schale über freier Flamme, so wird dasselbe bei beginnendem Sieden plötzlich fest und bildet eine gallertartige, kaum klebende elastische Masse, was nach Jean auf eine Sauerstoffabsorption zurückzuführen ist. Die vom Verf. untersuchten beiden Proben gaben nachstehende Zahlenwerthe:

	I	II		I	II
Spec. Gew. bei 15° C.	0,9413	0,9439	Säurezahl	3,9	6,95
Verseifungszahl . . .	190,7 191,0	191,4 190,9	Schmelzpunkt der Fettsäuren	35,0—39,5	35,5—40,0
Jodzahl	158,4 157,5	154,6 154,6	Verseifungszahl der Fettsäuren	197,8 197,3	196,4
			Unlösliche Fettsäuren	ca. 82 %	85 %

A. Hasterlik.

J. J. A. Wijs: Beitrag zur Kenntniss der Jodzahl des Leinöls. — Chem. Rev. Fett.- Harz.-Ind. 1899, **6**, 29—31.

Verf. hat an einer Reihe von Leinölen, deren Echtheit garantirt war, die Jodzahlen nach seinem Verfahren mit Jodchlorid und Eisessig bestimmt.

Hierbei zeigte sich, dass Leinöle verschiedener Herkunft verschiedene Jodzahlen gaben.

So zeigte holländisches Leinöl die Jodzahlen 193,5—201,8; englisch-indisches Leinöl 182,2—187,5, La Plata-Leinöl 174,7—182,7, nordamerikanisches Leinöl 178,0—188,5, nordrussisches Leinöl 192,4—200,0, mittelrussisches Leinöl 188,9—189,1, südrussisches Leinöl 176,3—182,5, Donauleinöl 182,1. Das einheimische und nordrussische Oel werden zur Firnissfabrikation und zur Bereitung von Anstrichfarben verwendet. Die Leinöle anderer Herkunft dienen zur Seifenfabrikation. Im Handel unterscheidet man mageres und fettes Oel; das specifische Gewicht wird mit der Oelwaage von Fischer bestimmt. Zwischen Jodzahl und specifischem Gewicht besteht ein Parallelismus. *A. Hasterlik.*

W. Lippert: Ueber Sauerstoffaufnahme trocknender Oele in Gegenwart von Mineralölen. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 513—515 und 540—543.

Aus früheren Versuchen des Verf.'s ging hervor, dass, je grösser die Menge des zum Firniss gesetzten Sauerstoffüberträgers wurde, desto schneller, aber auch um so geringer fiel das Gewichtsmaximum aus und umgekehrt, je kleiner die Menge des Sikkativs, desto langsamer, aber auch um so höher erfolgte das Gewichtsmaximum. Es stehen also grösste Gewichtszunahme und schnellstes Trocknen bei Firnissen diametral zu einander. Die Arbeiten Weger's haben die Resultate bestätigt, andererseits machte dieser Verf. die interessante Beobachtung, dass die Harzöle an und für sich in dünner Schicht an der Luft im Gewicht abnehmen, in Gegenwart von Sikkativen Sauerstoff absorbiren und dabei ein höheres Gewichtsmaximum erreichen als Leinölfirnisse, demnach Verfälschungen von Leinölfirniss mit Harzölen mit Sicherheit durch die Sauerstoffzahl nicht nachgewiesen werden können. Die Sauerstoffzahl oder das Gewichtsmaximum kann für das Tafelverfahren allein nicht als ausschlaggebend angesehen werden, sie ist es jedoch vereint mit der Zeit, in der die Gewichtszunahme erfolgt. Verf. benutzte zu seinen Versuchen, nachdem sich Aluminiumtafeln wegen der schweren Reinigung und nachherigen Gewichtsabnahme etc. nicht bewährten, sehr dünne Glastafeln von einer Randstärke von nur 0,2 mm. Aus den Versuchstabellen ist ersichtlich, dass stets mit wachsendem Zusatz auch das Gewichtsmaximum der Leinöle und Firnisse gedrückt wird, nicht aber in allen Fällen wird die Trockendauer verkürzt, sie erfuhr sogar theilweise eine Beschleunigung. Es zeigte sich ferner, dass schon kurz nach dem Aufstreichen oder während des Versuches mit dem Beginn der Sauerstoffaufnahme die Mineralöle nach der Oberfläche abgeschieden werden, bei starken Zusätzen sich sogar in Form von Tröpfchen ablagern. *A. Hasterlik.*

Max Weger: Oel- und Firnissanalyse mittelst Refraktometers. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 297—300 und 330—333.

Verf. unternahm es, im Hinblicke der praktischen Verwendbarkeit des Zeiss'schen Butterrefraktometers in der Oel- und Fettanalyse einige Versuche mit Hilfe dieses Apparates in der Firnissanalyse auszuführen. Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen: Erwähnt sei zunächst, dass alle Oele, die längere Zeit der Einwirkung der Wärme oder des Sauerstoffes ausgesetzt waren, stärker ablenken als die korrespondirenden rohen. Längeres Erhitzen auf niedrige Temperaturen hat bezüglich der Refraktion denselben Erfolg wie kurzes Erhitzen auf hohe, freiwillige Sauerstoffaufnahme durch langes Stehen an der Luft denselben wie Einblasen von Luft. Man kann gekochte, geblasene und lange bei Luftzutritt aufbewahrte Oele mittels Refraktometers nicht von einander unterscheiden und kann aus einer erhöhten Refraktion nicht die Anwesenheit von Harz, Harzöl oder Harzpräparaten, die ebenfalls hoch ablenken, vermuthen. Man könnte aber vielleicht, wenn die Abwesenheit von Verfälschungen und die von harzsauren Verbindungen festgestellt wäre, einen Schluss auf die Darstellungsweise eines Firnisses ziehen, indem eine hohe Refraktion auf einen hoch erhitzten oder unter Zuhilfenahme eines Blasverfahrens hergestellten bezw. gealterten, eine niedrige Refraktion auf einen kalt bereiteten Firniss deutet. Aus den in tabellarischer Uebersicht gegebenen Versuchsergebnissen sieht man zunächst, dass alle luftdicht verschlossenen Firnisse sich in den 18 bezw. 12 Monaten in der Refraktion nicht geändert haben, ferner, dass in Folge spontaner Sauerstoffaufnahme die offengestandenen Firnisse in allen Fällen ganz bedeutend in der Refraktion gestiegen sind, und zwar die länger gestandenen Bleimanganfirnisse in stärkerem Maasse als die

jüngeren Manganfirnisse, endlich, dass der Einfluss des Lichtes ein sehr geringer ist und nur der Sauerstoff die Aenderung hervorgerufen hat. Die Werthe für Mineralöle bewegen sich innerhalb sehr weiter Grenzen. Auf Grund der vom Verf. gemachten Beobachtungen gegenüber den bekannten analytischen Verfahren der Firnisschemie ist demnach die Verwendung des Zeiss'schen Refraktometers vor der Hand nicht sehr erfolgreich. *A. Hasterlik.*

W. Fahrion: Die Verseifungszahl der Thrane. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 25—29.

In einer früheren Abhandlung hat Verf. darauf aufmerksam gemacht, dass die Verseifungszahl der Thrane keine konstante Grösse sei. So schwankten die Werthe für Sardinen-Thran von 185,5—199,4, für Stichlings-Thran von 178,3—209,9. Von grossem Einfluss auf die erhaltenen Zahlen ist die Art der Verseifung d. h. ob in der Kälte oder in der Wärme verseift wird und in ersterem Falle die Einwirkungsdauer der Lauge.

Im Gegensatz zum Sardinen-, Stichlings- und Robben-Thran gaben Japan- und Wallfisch-Thran — beide mit niedriger Jodzahl — bei 24-stündiger Einwirkung der Lauge stets gut übereinstimmende Zahlen und selbst die nach 7-tägiger Einwirkung gefundenen Werthe liegen nahezu noch innerhalb der Fehlergrenzen. Dasselbe gilt, trotz seiner hohen Jodzahl vom Dorschleberthran. Es ergab sich ferner, dass nur die Thrane mit hoher Jodzahl — mit Ausnahme der Dorschleberthrane — zu hohe Werthe für die Verseifungszahl liefern können. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei längerer Einwirkung von Alkali auf derartige Thrane flüchtige Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht abgespalten werden. Diese flüchtigen Säuren sind vermuthlich dieselben, welche auch bei der Oxydation der Thrane entstehen und werden demnach die Schwankungen in der Verseifungszahl auf eine theilweise Oxydation der Thrane zurückzuführen sein. Die Bedingungen für die Unregelmässigkeiten fallen zum grossen Theil weg, wenn kein Ueberschuss von Alkali angewendet wird. Dies ist z. B. der Fall bei Bestimmung der inneren Verseifungszahl, wie sie Verf. für die oxydirten Oele seinerzeit empfohlen hat. Die nicht flüchtigen, nicht oxydirten Fettsäuren werden bei dieser Methode zunächst durch Behandeln mit Petroläther von den Oxysäuren, alsdann durch Erwärmen bis zum konstanten Gewicht von etwa im ursprünglichen Fett vorhandenen, bezw. bei der Verseifung abgespaltenen und vielleicht theilweise in die Petrolätherlösung übergegangenen flüchtigen Fettsäuren befreit. Dieses Erwärmen kann jedoch zu einer Fehlerquelle werden, da sich Thrane und Thranfettsäuren über 100° leicht verändern.

Zur Vermeidung dieser Veränderungen dunstet Henriques die Fettsäurelösungen im Vakuum-Exsikkator ein. Verf. empfiehlt, die Fettsäurelösung portionsweise direkt in einer mindestens 50 ccm fassenden Platinschale einzudampfen und zum konstanten Gewicht zu bringen, was bei einiger Uebung ohne Verlust zu bewerkstelligen ist. Bei Aether- und Petrolätherlösungen ist in der Regel in weniger als $^1/_2$ Stunde das konstante Gewicht erreicht. Wässerige Lösungen lassen sich auf dem Wasserbade zur Trockne bringen, wenn man zum Schluss wiederholt eine kleine Menge starken Alkohols zusetzt. *A. Hasterlik.*

W. Fahrion: Zur Kenntniss der Thrane. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 161—163.

Die Analyse der Thrane, über welche Verf. schon früher Mittheilung machte (Chem.-Ztg. 1893, **17**, 521 und 684) wurde in nachstehender Weise ausgeführt: 2—3 g Thran werden mit 10—15 ccm einer etwa doppeltnormalen alkoholischen Kali- oder

Natronlauge in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren verseift. Nach Verjagung des Alkohols, wird die Seife in heissem Wasser gelöst, die Lösung in einen Scheidetrichter gespült, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, nach dem Erkalten mit 30—40 ccm Petroläther (bei 75° flüchtig) tüchtig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die wässerige Lösung wird unten abgezogen, die Petrolätherlösung oben abgegossen, die Oxysäuren mit Petroläther gewaschen und die gesammte Petrolätherlösung in der Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man erhält so die Fettsäuren sammt dem Unverseifbaren. Sie werden in 40—50 ccm Alkohol gelöst und mit wässeriger $^1/_2$-Normallauge neutralisirt. Der Verbrauch in Milligramm Kalilauge auf 1 g der angewandten Substanz umgerechnet, ergiebt die innere Verseifungszahl. Die neutrale, wässerig-alkoholische Lösung wird mit Petroläther bis zur vollständigen Erschöpfung ausgeschüttelt, die Petrolätherauszüge werden mit 60%-igem Alkohol gewaschen und schliesslich zur Trockne gebracht. Man erfährt so die Menge des Unverseifbaren und durch Rechnung das Molekulargewicht der Fettsäuren. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Oxysäuren werden in warmem Alkohol gelöst, die Lösung wird ebenfalls in der Platinschale zur Trockne gebracht, verascht und die Differenz als Oxysäuren oder nach dem Vorschlage von Lewkowitsch als „oxydirte Fettsäuren" in Rechnung gebracht. Die Summe der Fettsäuren, des Unverseifbaren und der Oxysäuren giebt die Hehner'sche Zahl.

Die Ergebnisse der Untersuchung waren folgende:

Bezeichnung der Thrane		Farbe	Jodzahl	Säurezahl	Innere Verseifungszahl	Hehner'sche Zahl	Unverseifbarer Antheil %	Oxysäuren %	Fettsäuren %	Mol.-Gewicht der Fettsäuren
Medicinalthran . .		hellgelb	166,2	1,8	181,9	96,49	0,78	0,23	95,48	294,1
Gelbblanker Dorschthran		gelb	162,4	23,5	180,0	96,52	1,30	0,61	94,61	294,4
Brauner Leberthran	1896	braun	140,6	30,9	174,2	95,46	1,50	1,29	92,67	298,2
	1897	„	159,8	139,9	174,2	97,05	1,91	1,49	93,65	301,0
Sardinenthran	I.	gelb	191,7	19,2	185,2	95,60	0,48	0,61	94,51	285,7
	II.	roth	167,9	21,7	177,2	96,55	1,01	1,35	94,19	297,7
	III.	röthlichgelb	160,9	4,6	179,5	97,08	0,63	0,94	95,51	299,5
Stichlingsthran . .		gelb	162,0	21,6	181,5	95,78	1,73	0,62	93,43	287,4
Heringsthran . . .		gelbbraun, trüb	123,5	44,6	178,5	95,64	0,99	1,59	93,06	291,9
Japanthran	I.	hellgelb	164,0	10,8	185,8	95,52	0,52	1,16	93,84	282,8
	II.	bräunlichgelb	157,6	34,2	189,1	96,58	0,67	0,75	95,16	281,7
	III.	hellgelb	135,7	12,3	181,4	97,04	0,82	0,41	95,81	295,7
	IV.	röthlichgelb	108,5	34,5	180,0	96,82	0,86	0,62	95,34	296,6
	V.	gelb	100,1	28,2	183,8	96,51	0,79	0,49	95,23	290,2
Haifischthran . . .		hellgelb	138,6	8,2	175,1	97,26	1,68	0,18	95,40	305,1
Thunfischthran . .		dunkelbraun	155,9	34,6	177,0	95,79	1,00	3,11	91,68	290,0
Isländischer Thran .		roth	160,8	46,4	181,0	95,84	1,68	0,63	93,53	289,4
Neufundländ. Thran .		hellgelb	149,0	1,4	195,9	96,83	0,29	0,29	96,25	285,3
Robbenthran . . .		rothgelb	146,2	43,1	184,4	95,96	0,79	0,75	94,42	286,7
Walfischthran	I.	röthlichgelb	116,2	49,5	184,9	96,70	0,69	0,57	95,44	289,0
	II.	hellgelb	106,1	4,2	177,3	95,19	0,70	1,44	93,05	293,9
	III.	röthlichgelb	105,8	51,4	176,7	96,49	1,77	0,39	94,33	298,9

Zu den in vorstehender Uebersicht wiedergegebenen Analysenergebnissen ist Folgendes zu bemerken: Die Farbe der Thrane wurde in 2 cm dicker Schicht beobachtet. Die Jodzahlbestimmung muss stets peinlichst gleichmässig gemacht werden, da man sonst unrichtige Resultate erhält. Die Schwankungen in der Jodzahl deuten auf eine grössere Zahl ungesättigter Fettsäuren hin. Der Gehalt an Unverseifbarem liegt unter 2%. Es kommen aber braune Leberthrane in den Handel, welche 5% und noch mehr Unverseifbares enthalten, ohne dass eine Verfälschung stattgefunden hätte. Doch sind solche Thrane als minderwerthig zu bezeichnen. Die Menge der Oxysäuren ist durchweg gering, mit einziger Ausnahme des Thunfischthrans. Um den Medicinalthran frei von Oxysäuren zu erhalten, wird derselbe aus ganz frischen Lebern durch Dampf in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeschmolzen.

Das Molekulargewicht der Thranfettsäuren sinkt beim Sardinen- und Walthran mit steigender Jodzahl. Verf. glaubt in der fraktionirten Oxydation mit übermangansaurem Kali ein Mittel zur Differenzirung der Thranfettsäuren gefunden zu haben und schliesst aus den Analysenzahlen auf das Vorkommen einer ungesättigten Fettsäure mit mehr als 19 Kohlenstoffatomen in den Thranen. *A. Hasterlik.*

Henrik Bull: Zur Analyse von Thranen. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 996.

Die Arbeiten zielten hauptsächlich dahin, die in den Thranen vorkommenden Fettsäuren von einander zu trennen und dieselben zu charakterisiren. Zu einer Trennung der Fettsäuren wurden verschiedene Wege zu betreten versucht. Von Vortheil zeigte es sich, die Trennung und Charakterisirung der Fettsäuren nach folgenden Gesichtspunkten vorzunehmen, und die Fettsäuren einzutheilen in solche:

A. deren Kaliumsalze aus Alkohol krystallisiren,
B. deren Natriumsalze aus Alkohol krystallisiren,
C. deren Natriumsalze leicht ätherlöslich sind und
D. den Rest der Fettsäuren.

So wurden beispielsweise aus 1 kg weissem Dorschleberthran erhalten:

Fettsäure	Gewicht	Säurezahl	Jodzahl
A. . . .	334 g	194,2	67,5
B. . . .	375 -	190,0	135,6
C. . . .	120 -	167,0	322,4
D. . . .	69 -	169,0	347,0.

Fettsäure A enthält fast alle gesättigten Fettsäuren, ausserdem Säuren der Oelsäurereihe, B ausser letztgenannter auch Säuren der Linolsäurereihe, C vorwiegend Säuren der Reihen $C_n H_{2n-8} O_2$ und $C_n H_{2n-10} O_2$. Für letztere Säure wurde die Jodzahl zu 369, die Säurezahl zu 165,2 gefunden. Durch besondere fraktionirte Destillation wurden sodann die Gruppen weiter zerlegt und zwar wurde durch das auf 200° erwärmte Fettsäuregemisch ein kräftiger Strom überhitzten Wasserdampfes geleitet und die Dämpfe durch verschiedene Vorlagen streichen gelassen, sodass deren Temperaturen allmählich bis auf 100° sank. In den verschiedenen Vorlagen sammeln sich nun die Destillate in Form von weissen hellgelben Flüssigkeiten an. Die Destillation ist als beendet anzusehen, wenn keine Volumveränderung der einzelnen Fraktionen mehr wahrgenommen werden kann. Um ein Bild einer solchen fraktionirten Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu geben, seien die diesbezüglichen Zahlen für die Fettsäure A aufgeführt:

Temperatur der Vorlage	Gewicht der Fraktion	Säurezahl	Jodzahl
160°	83,3	182	102,6
140°	95,5	200	62,4
120°	115,7	209	40
100°	14,2	212	33.

Gesättigte Fettsäuren fanden sich in allen Fraktionen, in der ersten jedoch ausschliesslich Stearinsäure, in der zweiten viel der letzteren mit wenig Palmitinsäure, in der dritten nur Palmitinsäure, und in der niedrigsten Fraktion fanden sich neben letztgenannter nur noch ihre niedrigeren Homologen. In fast allen untersuchten Thranen (mit Ausnahme des Dorschleberthrans) wurde die Erukasäure $C_{22}H_{42}O_2$ und einer neuen bei 20° schmelzenden Säure $C_{20}H_{38}O_2$ konstatirt, welche beiden Säuren, besonders aber erstgenannte, in Aether schwer lösliche Bleisalze geben. Im Leberthran fand sich eine neue Säure der Oelsäurereihe mit 21 Kohlenstoffatomen, Schmelzpunkt 24,5, Säurezahl 171,6 (berechn. 172,8). Diese Säure giebt ein in Aether lösliches Bleisalz. Im Heringsöl wurden zwei stark ungesättigte Fettsäuren nachgewiesen, welche noch bei —20° flüssig sind und die Formel $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$ haben. Die Säurezahlen waren 179 bezw. 154,9, die Jodzahlen 344,5 bezw. 279. *A. Hasterlik.*

Henrik Bull: Ueber die Bestimmung stark ungesättigter Fettsäuren in den Thranen. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1043—1044.

Bisher fehlte es an quantitativen Trennungsmethoden für die in den Fetten vorkommenden Fettsäuren, da man nur die gesättigten Säuren abscheiden konnte. Die vom Verf. vorgeschlagene Methode beruht auf der Aetherlöslichkeit der Natriumsalze derselben. Da die Thrane in grossen Mengen in Gerbereien technische Verwendung finden, so hat eine genaue Bestimmungsmethode der ungesättigten Fettsäuren nicht nur theoretischen Werth. Die Methode ist die folgende: In einem ca. 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben werden genau 7 g Thran abgewogen und mit 25 ccm Natriumalkoholat (durch Auflösen von 23 g reinem Natriummetall in absolutem Alkohol und Auffüllen auf 1 Liter) $^1/_2$ Stunde am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade gekocht, indem zeitweilig kräftig geschüttelt wird. Gewöhnlich scheiden sich schon während des Kochens bedeutende Mengen Seife aus. Nach etwa 2-stündigem Stehen bei geschlossener Flasche wird die Seifenmasse mit Hülfe eines Spatels zu einem feinen Brei zertheilt und hierauf werden 144,2 ccm wasser- und alkoholfreier Aether zugesetzt. Die Flasche wird mit einem Gummipfropfen verschlossen und mit ca. $^1/_2$-stündigen Zwischenräumen mehrere Male kräftig geschüttelt. Sollte die Lösung gelatiniren, so kann dies durch Schütteln aufgehoben werden. Die Masse wird durch ein trockenes Filter mit ca. 150 mm Durchmesser filtrirt, indem man den Trichter mit plangeschliffenem Rande mit einer Glasplatte bedeckt, welche mit einem Tropfen Glycerin befeuchtet ist. Die das Filtrat aufnehmende Flasche ist mittels eines durchbohrten Korkes dicht mit dem Trichter verbunden; behufs Luftcirkulation hängt man zwischen Filter und Trichter ein kurzes Stückchen Bindfaden bis in den Trichterhals hinein. Aus dem Filtrat entnimmt man mit einer Pipette einen aliquoten Theil z. B. 100 ccm entsprechend 4 g Thran; die ganze Flüssigkeitsmenge wird nämlich zu 175 ccm angenommen. Im Filtrat trennt man nun das fettsaure Salz vom Unverseiften durch dreimaliges Ausschütteln im Scheidetrichter mit je 20 ccm Wasser. Da das Wasser die Seife zum Theil dissociirt in saures Salz und freies Alkali, so muss etwas Phenolphtaleïn und vor jedem Ausschütteln etwas Alkali hinzugefügt werden, bis deutlich

alkalische Reaktion eintritt. Die Bildung einer Emulsion wird durch Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Kalilauge oder Alkohol aufgehoben werden.

Aus den ausgeschüttelten ätherischen Flüssigkeiten gewinnt man durch Abdestilliren des Aethers das Unverseifbare und aus dem wässerigen Auszug in bekannter Weise die freie Fettsäure. Um die Fettsäure bezw. das Unverseifbare zu trocknen, bringt man sie in einen zuvor genau gewogenen Rundkolben von ca. 150 ccm Gehalt und evakuirt bei gleichzeitigem gelindem Erwärmen auf ca. 60—70°. Die Operation nimmt nur einige Minuten in Anspruch und die Oxydation der Fettsäure wird vollständig vermieden. Die Untersuchung erstreckte sich über 66 Thrane, ein Leinöl, ein Rapsöl und ein Olivenöl; bestimmt wurde: Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl, das mit Natron Unverseifbare, die Fettsäure, sowie deren Säure- und Jodzahl. Bei den Dorschleberthranen gehören die ausgeschiedenen Fettsäuren durchschnittlich der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$ an. Die Methode bietet ein sehr bequemes Mittel, diese stark ungesättigten Säuren aus den Thranen darzustellen. Ferner sieht man, dass die Thrane sehr verschiedene Mengen dieser Säuren enthalten. Die beschriebene Methode auch auf die Kalisalze in passender Modifikation auszudehnen gelang nicht, da die Löslichkeit der Kalisalze bedeutend grösser ist und in hohem Maasse durch die Alkohol-, Glycerin- und Feuchtigkeitsmenge beeinflusst wird. *A. Hasterlik.*

C. Ahrens und **P. Hett**: Ueber den Gehalt des Bienenwachses an Kohlenwasserstoffen. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 91—95.

Bei der Prüfung von gelbem Bienenwachs stiessen Verff. oft auf Proben, bei denen der Verdacht eines Zusatzes von Paraffin nicht von der Hand zu weisen war. Es wurde als Lücke empfunden, dass über den Gehalt des Bienenwachses an Kohlenwasserstoffen nur wenig Mittheilungen existiren, zumal dieser neben den anderen Konstanten der Wachsanalyse werthvolle Anhaltspunkte für die Beurtheilung liefert. Nach einer kurzen Litteraturübersicht geben die Verff. ihr Verfahren an, dem die Methode von P. Buisine zu Grunde liegt. Als Zersetzungsgefäss dienten starkwandige, cylindrische, unten halbkugelig abgeschmolzene Röhren von hartem Glas von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Zum Erhitzen der Zersetzungsröhren verwandten die Verff. einen Ofen aus starkem Kupferblech. Der innere Heizkessel desselben hat 10 cm Durchmesser und 14 cm Höhe; 4 cm über dem Boden befand sich von einem Blechringe getragen ein Drahtnetz auf dem die Zersetzungsröhren und das Thermometer ruhten. An den oberen Rand des Heizkessels ist der äussere Schutzmantel angelöthet, dieser ist dicht unter dem Rande mit einem Kranze kleiner Löcher versehen, aus denen die Heizgase entweichen; im Uebrigen ist er mit Dachpappe bekleidet. Bedeckt ist der Apparat mit einer Scheibe aus Asbestpappe, in der die nöthigen Oeffnungen für Röhren und Thermometer ausgestanzt sind. Der Ofen steht auf einem Dreifuss und kann durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Leichtigkeit auf 260° C. gebracht und bei dieser Temperatur erhalten werden.

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde 1 g Wachs in das Zersetzungsrohr gebracht und dieses in den Ofen eingesetzt, der dann auf ca. 100° geheizt wurde. Nachdem das Wachs geschmolzen, wurde das Rohr herausgehoben und 3,5—4 g zerstossenes Kalihydrat langsam unter Drehen des Rohres hinzugegeben. Das flüssige Wachs wird von dem Kalihydrat aufgesaugt und es befindet sich eine dünne Schicht Aetzkali über der festen Masse. Zur grösseren Sicherheit werden noch 2 g körnigen Kalikalks auf die Masse gestreut. Das Aetzkalipulver wurde erhalten durch Entwässern von käuflichem Kalihydrat in der Silberschale und nachfolgendes schnelles Zerstossen

des Schmelzkuchens zu einem körnigen nicht mehligen Pulver. Zum Gelingen einer vollständigen Zersetzung ist es wesentlich, dass man das Aetzkali nicht zu Mehl zerreibt, denn ein solches saugt das geschmolzene Wachs nicht gleichmässig auf, sondern bildet Klumpen und lässt unangegriffenes Wachs an die Oberfläche treten und sich der Zersetzung entziehen. Das Rohr wurde mit einem Gummistopfen, in dessen Durchbohrung sich ein kurzes Glasröhrchen befindet, verschlossen in den Ofen zurückgebracht, die Temperatur in dem Zersetzungsraum auf etwa 260° C. gesteigert und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis am Glasröhrchen keine Gasentwickelung mehr bemerkbar war. Nach genügender Abkühlung des Zersetzungsrohres wurden ca. 3 ccm Wasser auf die poröse Schmelze gegeben, der Stopfen wieder aufgesetzt und wieder ca. 2 Stunden auf etwa 100° erwärmt, um die Schmelze aufzuweichen. Die Masse konnte dann leicht mit Hülfe eines dünnen unten meisselförmig zugespitzten Eisenstabes fast quantitativ aus dem Rohr in eine Porzellanschale überführt werden, dort wurde sie zu einem feinen Brei zerrieben, das Rohr mit gebranntem Gyps gehörig ausgerieben, dieser mit der Hauptmenge vereinigt und gut gemischt. Nach vollständigem Trocknen durch Stehenlassen in der Wärme wurde die Masse von der Schale losgelöst, zu einem feinen Pulver zerrieben und dieses in einen Kolben gebracht. Alle benutzten Gegenstände wurden mit Aether in denselben Kolben gespült, wozu im Ganzen ca. 100 ccm Aether nothwendig sind, das Pulver wird am Rückflusskühler mit Aether gekocht, auf diese Weise alle Kohlenwasserstoffe in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wird durch ein dichtes Filter in ein tarirtes Kölbchen filtrirt, mit Aether nachgewaschen, der Aether abdestillirt, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus der beigegebenen Tabelle ist der Grad der Uebereinstimmung, welchen diese Arbeitsweise erreichen lässt, ersichtlich. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen schwankte zwischen 12,7—17,3 %. *A. Hasterlik.*

A. Funaro: Ueber die Analyse des Bienenwachses. — L'Orosi 1899, **22**, 109—123.

Verf. giebt einen ausführlichen Analysengang für die Untersuchung des Bienenwachses nach den Vorschlägen von Glodt-Guyer in England und Buchner in Deutschland, sowie nach seinen eigenen Erfahrungen. Nach Ansicht des Verf.'s lässt sich nur durch eine vollständige Untersuchung eine Verfälschung des Wachses feststellen, sowie Art und Grad der Fälschung bestimmen. Das specifische Gewicht bestimmt Verf. nach dem Verfahren von Hager. Verf. schlägt dabei vor, das Wachs in gelinder Wärme zu schmelzen und dann tropfenweise in 70 %-igen Alkohol fallen zu lassen, um dadurch die Luft zu entfernen. Für italienische Wachse wurde das spec. Gewicht 0,961 bis 0,964 gefunden.

Den Schmelzpunkt bestimmt Verf. in Glasröhrchen, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dass die Bestimmung erst mehrere Stunden nach dem Einbringen des geschmolzenen Wachses in die Röhrchen ausgeführt wird, da kurz vorher geschmolzenes Wachs einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt. Die beobachteten Schmelzpunkte lagen bei den untersuchten Wachsen zwischen 62,5 und 64,4°.

Die Säurezahl bestimmt Verf. in 2—4 g mit Wasser gewaschenem Wachs nach dem von Hübl'schen Verfahren. Die Säurezahl italienischer Wachsproben lag in der Regel zwischen 21 und 22, niemals betrug dieselbe über 22,3 und 22,4; einigemale betrug dieselbe 19,4 und 20,23.

Die Verseifungszahl bestimmt Verf. nach dem Köttstorfer'schen Verfahren

und den Vorschlägen von Glodt-Guyer in 5—10 g Wachs mit 25—50 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge und titrirt den Alkali-Ueberschuss nach zweistündigem Sieden mit Normal- oder 1/2 Normal-Säure unter der Verwendung von Phenolphthaleïn zurück. Verf. fand in den untersuchten Wachsen die Verseifungszahlen zwischen 91 und 96 und die Verhältnisszahl (Säurezahl : Aetherzahl) zwischen 1 : 3,55 und 1 : 3,80 liegend. Die Aetherzahl berechnet Verf. durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl.

Die Jodzahl der Wachsproben schwankte zwischen 8,5 und 11,0, die Refraktometerzahl bei 40° zwischen 42° und 45°.

Ausser den angegebenen Bestimmungen erlauben auch die Verfahren von Fehling und Donath einen allgemeinen Schluss über Reinheit des Wachses. Nach dem Verfahren von Fehling lässt man das Wachs ungefähr eine Minute mit 92 %-igem Alkohol kochen und dann abkühlen. Nach dem Filtriren und Behandeln mit Wasser und Chlorcalcium darf keine Trübung entstehen; eine Trübung deutet auf einen Stearinsäuregehalt.

Erwärmt man 10 g Wachs mit 120 g Wasser und 1 g kohlensauren Kalk in einem Kolben und lässt dann abkühlen, so muss die unten stehende Flüssigkeit ungetrübt bleiben, wenn das Wachs rein war.

Das Vorhandensein von Stearinsäure im Wachse verräth sich auch durch die hohe Säurezahl, während ein Harzgehalt sich aus dem spec. Gewicht, der hohen Säurezahl, sowie dem Verfahren von Donath zu erkennen giebt.

Nach diesem Verfahren wird 1 g Wachs mit 5 g Salpetersäure eine Minute lang im Sieden erhalten, dann mit der gleichen Menge Wassers verdünnt und mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt; die dekantirte Flüssigkeit muss alsdann bei reinem Wachs strohgelb sein. Wenn das Wachs durch Harzzusatz gefälscht war, zeigt die Flüssigkeit eine gelbrothe, rothe oder braune Farbe. Das Vorhandensein von Talg verräth sich durch den Geruch, Schmelzpunkt und die erniedrigte Säurezahl. Japan-Wachs verräth sich durch seine sehr hohe Verseifungszahl, der Zusatz von Paraffin durch eine niedrige Verseifungszahl. Zum Nachweise von Paraffin verfährt man am besten nach Mandold oder besser nach S. Weinwurm (Chem.-Ztg. 1897, **21**, 519).

Die Gegenwart von Honig giebt sich durch die Reduktion Fehling'scher Lösung durch die beim Schmelzen des Wachses mit Wasser erhaltene Flüssigkeit kund. Verf. empfiehlt dann noch das Verfahren von Jean (Bull. Soc. Chim. 1891, [3], **5**, 3) zur Bestimmung von Verunreinigungen, sowie das Buchner'sche Verfahren zur Bestimmung der Art der Verfälschung. *G. Paris.*

S. A. Ginsburg: Zur Frage der Bestimmung des Paraffins oder des Ceresins in Wachs, Kerzen etc. — Farmazeft 1899, **7**, 563; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 256.

Durch Verseifung des Wachses nach der Hübl'schen Methode lässt sich Anwesenheit von fremden Zusätzen von Paraffin und Ceresin feststellen. Welches von beiden vorliegt ist schwieriger zu konstatiren. Bei der Verseifung mit alkoholischer Lösung nach Kohn werden bei Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zwei Schichten erhalten, die obere rührt von letzteren her. Aus dem Schmelzpunkt will Verf. erkennen, ob Paraffin oder Ceresin vorliegt. Der Schmelzpunkt des Ceresins liegt zwischen 60—65°, der des Paraffins über 70°, nach der russischen Pharmakopoe bei 74—80°. *A. Hasterlik.*

N. Greshoff: Pisangwachs. — Apoth.-Zeitg. 1899, **14**, 712.

Das Pisangwachs ist das Produkt einer in Niederländisch-Indien, besonders in Koeningen und Tjilatjap vorkommenden Pisangart. Die vom Verf. untersuchten Sorten stellten sehr harte glasige Kuchen vor, die weiss oder rahmgelb oder hellgrün, alle mehr oder weniger durchsichtig waren uud sich leicht zu einem weissen Pulver verreiben liessen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 70—81°. Das spec. Gew. war meist 0,965 bei 15°, der Aschengehalt betrug 0,1%. Das Wachs löste sich wenig in kochendem Alkohol; die Lösung erstarrte beim Abkühlen zu einer Gallerte, welche unter dem Mikroskope Nadeln und Kügelchen zeigte. Auch das in Chloroform, Aceton, Aether, Petroläther Gelöste schied sich beim Erkalten gallertartig wieder aus. Die Elementaranalyse des gereinigten Wachses ergab für den in Alkohol löslichen Theil 81,0% Kohlenstoff, 13,6% Wnsserstoff und 5,4% Sauerstoff. Die Behandlung mit Natronkalk ergab eine bei 76° schmelzende Säure von der Zusammensetzung 77,6% Kohlenstoff und 13,0% Wasserstoff, durch Kalischmelzung wurde eine gleichartige Säure mit 77,7% Kohlenstoff und 12,9% Wasserstoff erhalten. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge resultirte ein Gemenge von Säure und Alkohol mit dem Schmelzpunkt 71° und von der Zusammensetzung 78,0% Kohlenstoff und 13,2% Wasserstoff. Das Pisangwachs gleicht also in seiner Zusammensetzung den übrigen Pflanzenwachsarten. *A. Hasterlik.*

A. A. Shukoff und **K. J. Nogin:** Ueber Seifenanalyse. — Chem. Rev.-Fett.-Harz.-Ind. 1899, **6**, 205—208.

Die von den beiden Verff. mitgetheilten Beiträge zur Analyse der Seifen stellen einen Versuch vor, eine Analysenmethode auszuarbeiten, die als Betriebskontrolle in der Seifensiederei sich verwerthen liesse. Die mitgetheilten Ergebnisse beziehen sich nur auf eine mit Soda und Wasserglas gefüllte Eschweger-Seife mit einer Ausbeute bis 215% und einem Fettansatz von 100 Talg und 40 Cocosöl. Verff. schlagen folgende Bestimmungen vor: 1. Reine Seife. Darunter versteht man den Gehalt der Seifenprobe an fettsauren Alkalisalzen. Die gewogenen Fettsäuren werden mit Natron titrirt, von der auf solche Weise ermittelten Menge Natrium, die zur Absättigung der Fettsäuren erforderlich ist, zieht man für jedes Atom Natrium ein Atom Wasserstoff ab, d. h. man rechnet das Atomgewicht von Natrium zu 22 und addirt die so gefundene Zahl zum Gewicht der Fettsäuren. 2. Gesammtalkali. Dasselbe wird auf gewöhnliche Weise durch Zurücktitriren der für die Zerlegung der Seife im Ueberschuss gewonnenen Säure bestimmt; die Berechnung wird auf Natriumhydoxyd ausgeführt. 3. Alkali, nicht an Fettsäuren gebunden. Dasselbe wird bestimmt durch Subtraktion des an Fettsäuren gebundenen Alkalis vom Gesammtalkali; diese Zahl giebt einen Begriff von der Quantität der in der Seife vorhandenen fremden Salze, der sog. Füllung. Die quantitative Analyse giebt weiteren Aufschluss über das Füllungsmittel. 4. Freies Alkali. Dasselbe wird am besten durch Fällung der Fettsäuren und Karbonate mit Bariumchlorid und Titration bestimmt und auf Natriumhydroxyd umgerechnet. 5. Wasser. Die direkte Wasserbestimmung ist nicht empfehlenswerth; man berechnet das Wasser aus der Differenz. Beim Vergleiche der bisher üblichen Analysenmethoden hat sich u. A. ergeben, dass die direkte Wasserbestimmung und nachherige Benutzung der ausgetrockneten Seife zur Fettsäurebestimmung gänzlich unzuverlässige Resultate liefert. Das Austrocknen dauert, selbst wenn die Seife in dünnen Streifen vorliegt, sehr lange Zeit. Die Fettsäuren erleiden beim Trocknen eine, vorläufig noch unbekannte Zersetzung. Die direkte Bestimmung der Fettsäuren kann entweder so ge-

schehen, dass man das ganze Gemisch von ausgeschiedenen Fettsäuren und überschüssiger Säure mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahirt, oder die Fettsäuren durch Erstarren und Abfiltriren trennt. Als Extraktionsmittel ist Aethyläther dem Petroläther vorzuziehen; es liefert jedoch nicht die Extraktion, sondern das Abfiltriren und Lösen in Aethyläther die höchsten Werthe. Verff. benutzen folgende Arbeitsweise:

Aus der Mitte des Seifenstückes werden mit einem Korkbohrer einige Zylinder ausgeschnitten, die Ränder abgeschnitten und 4—5 g rasch in einem Becherglas abgewogen. Nun wird die Seife mit 30 ccm Normalschwefelsäure übergossen und an einem warmen Ort zur völligen Zersetzung stehen gelassen. Die vollkommen klaren Fettsäuren werden durch Abkühlen zum Erstarren gebracht und die wässerige Säure durch ein Filter abgegossen. Die Fettsäuren werden nochmals geschmolzen, mit 30 ccm Wasser übergossen, zum Erstarren gebracht und das Wasser durch dasselbe Filter abgegossen; dieses Waschen wird dreimal wiederholt ohne jedoch die Fettsäuren zu schmelzen. Die ausgewaschenen Fettsäuren lässt man über Nacht an der Luft trocknen, löst in Athyläther und filtrirt durch das für die Filtration der wässerigen Säure gebrauchte Filter, welches man mehrmals mit Aether nachwäscht; der Aether wird abdestillirt und die Fettsäuren werden bei 95—100° in einem Dampftrockenschrank 20 Stunden getrocknet. Die gewogenen Fettsäuren werden in 10 ccm säurefreien Alkohols gelöst und mit wässeriger Normallauge und Phenolphtaleïn titrirt. Zur Bestimmnng des Gesammtalkalis wird die von den Fettsäuren abfiltrirte Normalschwefelsäure sammt den Waschwässern mit Normallauge titrirt. *A. Hasterlik.*

Ferdinand Ulzer: Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Fett- und Naphtaprodukte. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 700—703.

Georg Bornemann: Fortschritte auf dem Gebiete der Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 703—706.

Patente.

Charles de la Roche in Paris: Verfahren zur Reinigung von Oelen mittelst Calciumcarbids. — D.R.P. 105 570 vom 11. December 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 882.

Flüchtige und nichtflüchtige Oele werden mit Calciumcarbid behandelt, wodurch aus den Oelen Wasser, Säuren und schleimige Verunreinigungen entfernt werden.

Anton Erhardt in Schöneberg bei Berlin: Verfahren zum Oxydiren trocknender Oele. — D.R.P. 104 789 vom 21. Mai 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 794.

Das Oel wird aus einer oben offenen Mischtrommel durch seitlich angebrachte Oeffnungen in eine zweite nöthigenfalls mit Heizmantel versehene Trommel geschleudert, worauf es in ein Sammelgefäss abfliesst, um durch ein Hebewerk dem Apparat kontinuirlich wieder zugeführt zu werden.

Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger in Flörsheim bei Frankfurt a. M.: Verfahren eines zur Herstellung mit Mineralölen und Wasser mischbaren Produktes aus Ricinussöl. — D.R.P. 104 499 vom 18. Februar 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 680.

Das mit Mineralölen und Wasser mischbare Produkt aus Ricinussöl wird in der Weise erhalten, dass das Ricinussöl der Destillation unterworfen wird, die jedoch nur soweit erfolgt, dass die Bildung einer Ausscheidung vermieden wird. Der flüssige Rückstand besitzt dann die oben angegebenen Eigenschaften.

Groneweld und **Stommel** in Elberfeld: Verfahren zur Darstellung seifenhaltiger Schmiermittel mittelst saurer, hydratwasserhaltiger Seifen. — D.R.P. 100 705 vom 5. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 28.

Das Schmiermittel wird durch Lösen der sauren, hydratwasserhaltigen Seifen der Alkalien und alkalischen Erden, welche nach dem Patent 92 017 (Patentbl. 1897, **18**, 340) erzeugt werden, in Fetten oder Oelen animalischen, vegetabilischen oder mineralischen Ursprungs hergestellt.

Mathias und **Emil Schaaf** in Eupen: Verfahren zur Herstellung von flüchtige Stoffe enthaltenden Seifen. — D.R.P. 104749 vom 14. August 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 756.

Um eine möglichst innige Vermischung der Seife mit flüchtigen Stoffen zu erzielen, werden die letzteren der Seife während der Herstellung oder auch der fertigen Seife in dampfförmigem Zustande zugeführt. *A. Bömer.*

Mineralöle.

G. Krämer und **A. Spilker**: Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 2940—2959.

Im Plasma der Bacillariaceen, gewöhnlich Diatomeen genannt, sind Oeltröpfchen enthalten, über deren Funktion und Natur noch nichts ermittelt ist. Die Verbreitung dieser noch dem Thierreiche zugesprochenen Lebewesen ist eine riesige; man trifft sie in fast allen Gewässern an, im Bodenschlamm der meisten Seeen und Flussmündungen, wie in dem der Meere aller Welttheile. Eine reiche Fundquelle bilden die Torfmoore. Auf dem Gute Ludwigshof in der Uckermark befindet sich ein vor vielen Jahren von dem benachbarten Haff abgelassener See, der, mit einer Torfdecke überwachsen, von einer durchschnittlich 7 m mächtigen Schicht einer graubraunen, krümeligen, sich etwas fettig anfühlenden Masse angefüllt ist, der man den Namen „Seeschlick" gegeben hat. Unter dem Mikroskop erweist sich dieselbe als vorwiegend aus Bacillariaceen-Formen bestehend (Navicularia-, Melosira-, Pleurosigma-, Nostoc-Arten u. a. m.). Man hat es hier offenbar mit einem grossen Leichenfeld von Bacillariaceen zu thun, die den See schliesslich ganz ausgefüllt haben und der dann, nachdem er abgelassen, von Torfgewächsen überwuchert worden ist. — Die durch Absaugen auf der Tonplatte getrocknete Masse giebt beim Kochen mit Benzol die in ihr enthaltene fettige Substanz an dieses ab. Beim Verdampfen des Benzols hinterbleibt eine gelbe bis dunkelbraune paraffinartige Substanz, die von rauchender Salpetersäure in der Kälte kaum angegriffen wird. Beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einer wachsartigen Masse zusammen, die aus Alkohol umkrystallisirt ein gelblich weisses krystallinisches Pulver giebt, das bei 75° schmilzt. Wiederholtes Reinigen erhöht den Schmelzpunkt des Pulvers auf 79°; den gleichen Schmelzpunkt zeigt das von Beilstein und Wiegand aus dem Erdwachs von Tscheleken erhaltene Leken. Aus dem Seeschlick wurde im Durchschnitt eine Ausbeute von 3,6 % Diatomeenwachs erhalten. Dasselbe ist äusserlich kaum von Erdwachs zu unterscheiden. Es ist schwarzbraun, fettglänzend, von asphaltartigem Bruch, schmilzt bei 50—70° und enthält etwa 0,97 % Schwefel und 2,42 % Asche. Die Verbrennung ergab 73,5 % Kohlenstoff und 11 % Wasserstoff, weist also auf einen ziemlich hohen Sauerstoffgehalt hin. Es sind also gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung des Erdwachses und des Diatomeenwachses vorhanden. Dieselben sind noch grösser beim Verhalten der Wachse gegen alkoholisches Kali und bei der Druckdestillation. Vom Erdwachs werden nur ganz geringe Mengen verseift, während das Diatomeenwachs bis auf 10 % sich auflöst. Zur Druckdestillation bedienten sich Verff. des von Engler, Thorpe und Young benutzten stumpfwinklig gebogenen Rohres aus schwer schmelzbarem Glase. Das Diatomeenwachs spaltet sich, bei wiederholter Destillation in dem Rohre, ganz in gasförmige und flüssige, von festem Paraffin fast freie Kohlenwasserstoffe, die, abgesehen von ihrem Gehalt an ungesättigten Verbindungen, durchaus den Charakter der Erdölkohlenwasserstoffe zeigen, nur dass das Gas noch ausser den Carbüren, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff enthält; auch beobachtet man stets kleine Wassertropfen im Destillat. Erdwachs liefert, im geschlossenen Rohre erhitzt, gleichfalls solche Destillate, nur spaltet

sich kein Wasser ab, und das Gas ist frei von den genannten Bestandtheilen. Die Fraktion der von 130° bis 290° siedenden Antheile entfärbte beim Erd- wie beim Diatomeenwachs nur 3,6% Brom und gab nach dem völligen Auswaschen mit konc. rauchender Schwefelsäure ein von Carbüren freies Kohlenwasserstoffgemisch, das mit dem in gleicher Weise aus Erdöl von Tegernsee erhaltenen Gemisch die gleichen Eigenschaften und gleiche Zusammensetzung zeigte.

Aus dem gesammten Verhalten ist einstweilen abzuleiten, dass das Diatomeenwachs eine mehr esterartige Verbindung ist, welche den Pflanzenwachsen nahesteht, deren organische Säuren aber ausser Kohlenoxyd und Kohlensäure noch Wasser abzuspalten vermögen. Was die noch nicht abgeschlossene Untersuchung jetzt schon sicher festgelegt hat, ist der leichte Uebergang des Diatomeenwachses und aller damit verwandten Arten von Pflanzenwachs und Erdwachs in Petroleumkohlenwasserstoffe, und das damit verbundene Auftreten von methanreichen Gasen, wie sie sich an den Petroleumfundstätten in oft so überwältigenden Mengen zeigen. Verff. vertreten daher die Annahme, dass der überwiegende Theil des Erdöles seinen Ursprung dem Diatomeenwachs und in zweiter Linie dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus entstandenen Erdwachs verdankt. Immerhin fehlt bisher noch der exakte Nachweis für diese Annahme, aber jedenfalls ist der Weg der Druckdestillation noch der beste, um die chemische Konstitution der Komponenten der in Betracht kommenden Körper aufzuklären. Was die schon von G. Krämer auf der Münchener Naturforscherversammlung vertretene Ansicht von dem Zusammenhang des Diatomeenwachses mit dem Erdöl ganz besonders stützt, ist die damit gegebene Möglichkeit, das Auftreten der ungeheueren Mengen von Erdöl an so vielen Stellen der Erde gemeinverständlich zu erklären. Die ungeheure Verbreitung der Bacillariaceen und ihre erstaunlich schnelle Fortpflanzung lässt auch die kühnste Annahme nicht zu kühn erscheinen. So enthält z. B. der nur 900 h grosse See von Ludwigshof bei 7 m Mächtigkeit 63 Millionen Tonnen Seeschlick mit 6,3 Millionen Trockensubstanz, welche nach der durchschnittlich erhaltenen Ausbeute rund 2 Millionen dz. Wachs liefern würden. Nichts hindert nun anzunehmen, dass in den Zeiten des Tertiärs und den noch älteren geologischen Epochen unter weit günstigeren Vegetationsbedingungen Seeen von der Ausdehnung eines Bodensees oder gar eines Kaspisees mit Diatomeenschlamm angefüllt waren, deren Wachsgehalt zur Erdölbildung selbst an den ergiebigsten Fundstätten der Gegenwart leicht hat dienen können. Dagegen erscheint die Annahme der Erdölbildung aus dem Fett der Thierleiber gezwungen, wenn auch unter besonderen Umständen kleine Lager auf solche Weise gebildet sein mögen. Wie das hat geschehen und wie die Eigenthümlichkeiten und Verschiedenheiten des Erdölvorkommens erklärt werden können, hat Krämer bereits darzulegen versucht. Jedenfalls darf als Ursubstanz der meisten Erdöle, einerlei wo und wie sie vorkommen, das zu Erdwachs umgebildete Diatomeenwachs angenommen werden, ein Produkt der viele Jahrtausende alten Thätigkeit der Bacillariaceen.

C. A. Neufeld.

V. J. Ragosin: Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, 6, 128—134, 147—151 und 161—166.

Die Ausnutzung des Rohmaterials ist in Russland gegenwärtig eine sehr mangelhafte; die russischen Erdöle liefern zwar 100% Marktwaare, davon sind jedoch nur 32% eigentliche Marktwaare und 68% Heizmaterial. Verf. ist daher daran gegangen,

ein Verfahren auszuarbeiten zur Zerlegung der Rückstände und der schwereren Erdölsorten Russlands. Er suchte zunächst nach einer Erklärung der Ursachen, welche die Verschiedenheit der Rohöle trotz der muthmaasslichen Gleichartigkeit ihrer Entstehung bedingt haben. Wenn drei oder vier fast neben einander gelagerte Rohöle ganz verschiedene Eigenschaften aufweisen, so ist kaum anzunehmen, dass jedes einzelne auf eine besondere Art entstanden sei; leichter fällt es, die Ursachen der Verschiedenheit in einer späteren Veränderung eines und desselben Rohöls zu suchen. Nach Ansicht des Verf.'s ermöglicht die Theorie der Erdölbildung aus animalischen Ueberresten besser eine Erklärung der jetzigen Verschiedenheit der Erdöle als die sogenannte Metalltheorie, welche annimmt, dass durch Einwirkung von Wasserdämpfen auf glühendes Kohlenstoffeisen Metalloxyde und Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Das primäre Erdöl musste derart beschaffen sein, dass das kosmische Laboratorium es in alle anderen Erdöle verwandeln konnte und dass alle anderen Erdöle nicht in das primäre zurückverwandelt werden können. Diesen Gedanken führt Verf. weiter aus und begründet dabei, warum er der animalischen Theorie der Erdölbildung den Vorzug geben muss. Eine Wiedergabe dieser sehr beachtenswerthen theoretischen Erwägungen würde hier zu weit führen, wir verweisen in dieser Beziehung auf die Originalarbeit. — Zu industriell-kaufmännischen Zwecken trennt man das Erdöl in Benzine, Petroleum, Solaröle, Schmieröle, Ozokerite und harte Peche. Verf. hat die früher bestrittene Anwesenheit von Paraffin im russischen Erdöle nachgewiesen. Er fand, dass das Erdöl zwar nur Ozokerit vorgebildet enthält, dass dieser letztere aber bei einiger Temperaturerhöhung als Paraffin in Begleitung leichter Destillate überdestillirt. Destillirt man Paraffin bei höheren Temperaturen, so verwandelt es sich in leichte Destillate, und zwar je nach der Temperatur in Solaröle, Petroleum oder Benzine. Eine wissenschaftliche Unterscheidung zwischen Paraffin und Ozokerit existirt noch nicht. Man kennt nicht einmal ihre genauen specifischen Gewichte, und zwar darum, weil Ozokerite und Paraffine des Handels zweifellos keine homogenen Körper darstellen, sondern gleich allen Erdöldestillaten eine Reihe von Kohlenwasserstoffen verschiedener Zusammensetzung repräsentiren. Verf. hat nun die Einwirkung der Temperatur auf die Erdöle und deren Destillate bei veränderten Destillationsbedingungen eingehend studirt. Die trockene Destillation und die Destillation mit überhitztem Wasserdampf kamen aus verschiedenen Gründen nicht in Betracht. Es galt eine dritte Art zu suchen, bei welcher die Destillation der Erdöle ohne jede Zersetzung zu Ende geführt werden konnte und welche Destillate lieferte, wie sie sich in den Erdölen befinden; dabei sollen die Destillate frei von den die Zähigkeit bedingenden Pechen sein. Verf. wählte, Holde's Versuchen entsprechend, das niedrig siedende Benzin. Der Apparat wurde zunächst folgendermaassen konstruirt: Zwei cylindrische Kessel sind übereinander eingemauert; die Verbrennungsgase umspülen zuerst den unteren Apparat, und nachdem sie einen bedeutenden Theil ihrer Wärme abgegeben haben, cirkuliren sie um den oberen Cylinder, bevor sie endlich in den Kamin gelangen. In den tiefer liegenden Apparat wurde Erdöl gepumpt, und die Benzindämpfe oder Dämpfe einer anderen leicht siedenden Flüssigkeit eingeleitet. Es wurden Flüssigkeiten mit zwischen 80° und 160° liegenden Siedetemperaturen versucht. Der Druck im Benzinkessel lag zwischen 4 und 24 Pfund; das Quantum des Benzins betrug auf das erhaltene Destillat berechnet von 40 — 600%. Alle diese Varianten beeinflussen qualitativ das Resultat der Destillation sehr wenig. Indem die Dämpfe der Destillate in den oberen Kessel gelangten, wurden sie selbst gespalten. Derjenige Theil der-

selben, welcher eine höhere Dampfspannung besass, als Atmosphärendruck, verliess den Apparat, während der andere Theil im oberen Kessel dephlegmirte und als Flüssigkeit in den unteren Kessel gelangte, wo er sozusagen einer ergänzenden Spaltung unterlag oder auch direkt ins Freie geführt werden konnte. Unter Spaltung versteht Verf. eine solche Verwandlung der Kohlenwasserstoffe, bei welcher sie specifisch leichter werden, ohne ihren Charakter als Kohlenwasserstoff einzubüssen. Da in den beschriebenen Kesseln die Bildung von Koks aus dem Naphtapech unvermeidlich war, so handelte es sich weiter darum, die Zersetzung der Erdöle und die Spaltung der Kohlenwasserstoffe durch Wärme ohne Koksbildung zu erreichen. Zur Erreichung dieses Zweckes gelangte Verf. nach vielen Versuchen dazu, seinen Apparat und dessen Betrieb schliesslich in folgender Weise zu regeln: Der Apparat besteht aus zwei gegeneinander geneigten Cylindern. Direkt geheizt wird nur der untere Füllcylinder, während der obere Dampfcylinder nur von den Heizgasen umspült wird. Ist ein Ueberschuss an letzteren vorhanden, so kann man einen Theil derselben direkt vom unteren Kessel in den Kamin leiten. Der Apparat arbeitet kontinuirlich; das Rohmaterial tritt durch ein Füllrohr konstant in den unteren Kessel ein. Um das Flüssigkeitsniveau stets auf gleicher Höhe zu erhalten, dient ein Rohr zum Abfluss des Oelüberschusses. Dieses Rohr ist ohne Verschluss und funktionirt automatisch. Zum Einleiten des Benzins dient ein ähnliches Rohr wie für Wasserdampf. Den Benzinzufluss regulirt man ein für alle Mal und braucht dann die Stellung des Hahns während Monate dauernder Destillation nicht zu ändern. Im tiefsten Punkte dieses Cylinders befindet sich ein ca. 1″-Röhrchen zum Ablassen des Rückstandes, wenn derselbe eine gewisse Dichte erreicht hat. Das Uebersteigrohr des unteren Cylinders hat eine Klappe, die geschlossen werden kann, falls man zur Zersetzung des Erdöles die Oeldämpfe aus dem unteren Cylinder in den oberen leiten will. Zu diesem Zwecke führt auch vom Dorn des unteren Cylinders ein mittelst Drosselklappe verschliessbares Rohr zum oberen Kessel. Ausserdem besitzt der obere Cylinder an seinem Boden ein Rohr zum Ableiten der dephlegmirten Flüssigkeitstheile, die fast zur Hälfte aus Paraffin und gespaltenen leichten Destillaten bestehen. Die Dephlegmationskolonnen bestehen aus vertikalen leeren Cylindern, die ihrer Länge nach durch Zwischenwände, welche in der Mitte eine Oeffnung haben, in Kammern getheilt sind. Die schärfste vom Verf. erzielte Fraktionirung betrug 0,002°. In der Eintheilung und Grösse der Kammern sind verschiedene Variationen möglich, je nach den Eigenschaften des Rohmaterials, sowie der zu erzielenden Destillate. Die beiden Cylinder des Apparates koksen nicht, im oberen scheidet sich der Koks nur als sehr feiner Staub aus. Beide Kessel haben ziemlich konstante Temperaturen und benöthigen folglich wenig Reparaturen. Auf Grund seiner theoretischen Studien über die Erdölveränderung, sowie seiner vielen Versuche mit mehreren Erdölen und deren Derivaten gelangt Verf. zu folgenden Schlüssen: Jedes frisch erbohrte schwere Erdöl, sowie jeder schwere Rückstand eines leichten Erdöls enthalten unbedingt in gewinnbarer Form 1. Harte Erdölpeche, welche ein werthvolles Material repräsentiren, 2. Ozokerite, falls diese nicht bereits bei der Bewegung im Erdinnern in Paraffine umgewandelt sind, 3. Paraffine, 4. Schmieröle, wenn das Erdöl ein primäres ist, 5. der Rest, mit Ausnahme der bereits abdestillirten üblichen Produkte, lässt sich in Petroleum oder in pechfreien Masut überführen. — Die Behandlung der Erdöle mit Benzindämpfen ermöglicht eine Destillation des Erdöles ohne Zersetzung bis zur Trockene oder richtiger bis zu denjenigen Pechen, welche von Holde und Benedikt als Asphaltene beschrieben wurden. *C. A. Neufeld.*

Siegfried Friedländer: Zur Bestimmung des Schwefels im Petroleum. — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1899, **15**, 366—372.

Die Methoden der Schwefelbestimmung im Petroleum beruhen fast alle auf dem Principe, dass man durch Verbrennen einer gewissen Menge des Oeles die Schwefelverbindungen zu schwefliger Säure oder Schwefelsäure oxydirt und diese bestimmt. Die bisherigen Methoden erfordern alle erheblichen Zeitaufwand, und ein russloses Verbrennen des Petroleums ist bei denselben selten zu erzielen. Frei von diesen Mängeln ist das Verfahren Ohlmüller's, welches sich im hygienischen Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes gut bewährt hat. Der Apparat besteht aus einer Lampe, deren aus Weichglas geblasener Cylinder sich oben verjüngt und als rechtwinkelig gebogenes Knie in den einen Tubus eines doppelt tubulirten Rundkolbens mündet. Der andere Tubus steht in Verbindung mit zwei hintereinander geschalteten Muencke'schen Gaswaschflaschen. Aus der Lampe gelangen die Verbrennungsgase des zu untersuchenden Petroleums durch den Cylinder in den Rundkolben und werden durch die Waschflaschen hindurchgesogen. Der nicht absorbirte und nicht kondensirte Rest der jetzt schwefelfreien Verbrennungsprodukte wird durch den zur Saugpumpe führenden Schlauch fortgeführt. Die Lampe, in der das Petroleum verbrannt wird, ist mit einem zehnlinigen Kosmosbrenner der Firma Wild & Wessel in Berlin versehen. Derselbe liefert eine grosse Flamme und setzt dadurch die zur Verbrennung erforderliche Zeit bedeutend herab. Der Cylinder ist in seinem senkrechten Theile ungefähr 40 cm lang. Der Rundkolben, in dessen einen seitlichen Tubus der Cylinder vermittelst eines Korkes luftdicht eingesetzt wird, hat einen Durchmesser von ca. 17 cm; der Hals wird durch eine Gummikappe verschlossen, welche einen wesentlichen Theil des Apparates darstellt. Sie ist aus gutem elastischen Patentgummi hergestellt und muss so auf den Hals des Rundkolbens passen, dass sie, ohne straff angespannt zu sein, ihn luftdicht verschliesst. Durch die Anwendung der Gummikappe wird erreicht, dass die Stösse des Luftstromes, welcher durch die Waschflaschen hindurchgesogen wird, fast vollständig ausgeglichen werden; hierdurch wird ein ruhiges russfreies Brennen der Flamme bewirkt. Die Zuleitungsröhren der Waschflaschen endigen zur Erhöhung ihrer Wirksamkeit in ein ziemlich weites Rohr, dessen Boden mit einem Kranze von 6—8 Löchern versehen ist. Zur Absorption der schwefelhaltigen Verbrennungsprodukte werden die Gasflaschen mit einer 5 %-igen Lösung von Kaliumhydrokarbonat beschickt. Bei der Ausführung der Bestimmung wird die erste Waschflasche mit 75 ccm, die andere mit 50 ccm der schwefelfreien Kaliumhydrokarbonatlösung beschickt. Dann wird die Lampe mit dem zu untersuchenden Petroleum gefüllt und gewogen, die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt, die Lampe angezündet und unter dem Cylinder befestigt. Da der Brenner eine grosse Flamme giebt, so ist auch ein starkes Saugen erforderlich, um die zur vollständigen, russlosen Verbrennung nothwendige Luftmenge der Flamme zuzuführen. Zur Beendigung des Versuches verlöscht man die Lampe durch einen plötzlichen Druck mit der Hand auf die Gummikappe, lässt aber die Saugpumpe noch einige Minuten gehen. Durch Zurückwägen der Lampe wird die Menge des verbrannten Petroleums bestimmt. Die Flüssigkeiten in den Waschflaschen und das im Rundkolben niedergeschlagene Wasser werden in ein geräumiges Becherglas gebracht, und die drei Gefässe und die Gummikappe nachgespült. Die gesammte Flüssigkeit wird jetzt mit einer schwachen, 1 %-igen Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, mit Salzsäure stark sauer gemacht, unter Bedecken mit einem Uhrglase langsam bis zum Sieden erhitzt und mit

heisser Baryumchloridlösung versetzt. Das gewogene Baryumsulfat wird auf Schwefel umgerechnet. — Durch Kontrollversuche hat Verf. festgestellt, dass einerseits die Kaliumhydrokarbonatlösung auch wirklich die gesammte gebildete schweflige Säure und Schwefelsäure absorbirt und quantitativ zurückhält, und dass andererseits auch die im Petroleum enthaltenen Schwefelverbindungen unter den angegebenen Bedingungen thatsächlich vollständig zu Schwefelsäure oxydirt werden. Um so viel Petroleum zu verbrennen, dass man schliesslich 0,1 g Baryumsulfat und darüber zur Wägung zu bringen vermag, sind $1^1/_2$ — 2 Stunden oder mehr erforderlich. Um die für eine technische Untersuchung nach Engler ausreichende Petroleummenge von 10—15 g zu verbrennen, genügt jedoch ein Zeitraum von 25—30 Minuten. Jedenfalls wird durch den beschriebenen Apparat der Zweck erreicht, ein vollständig russloses Verbrennen des zu untersuchenden Petroleums zu bewirken und die Verbrennung in relativ kurzer Zeit auszuführen. Die vom Verf. ausgeführten vergleichenden Untersuchungen nach dieser, sowie nach den von Heusler, Engler und Kissling empfohlenen Methoden, deren Ergebnisse aus den verschiedenen beigegebenen Tabellen ersichtlich sind, haben ergeben, dass hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Resultate die vier Methoden völlig gleichwerthig sind. Sie unterscheiden sich dagegen in der zur Ausführung des Versuches nöthigen Zeitdauer. Es beansprucht nämlich die Verbrennung von 10 — 12 g Petroleum, die zu einer technischen Schwefelbestimmung ausreichend sind, bei Anwendung der Ohlmüller'schen Methode, wie erwähnt, 25—30 Minuten, dagegen bei Anwendung der Methode Heusler's etwa 2 Stunden, während das Verfahren von Engler 4—5 Stunden und die modificirte Kissling'sche Versuchsanordnung ungefähr 2 Stunden zur Verbrennung der gleichen Petroleummenge erfordert. Damit ist die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode erwiesen. *C. A. Neufeld.*

D. Holde: Ueber die Entflammbarkeit der leicht entzündlichen Destillationsprodukte des Rohpetroleums. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 151—152.

Holde hat in Gemeinschaft mit R. Pelgry die Flamm- und Brennpunkte der gewöhnlichen Petroleumbenzine ermittelt. Als Brennpunkte sind die Punkte bezeichnet, bei denen auf momentane Annäherung einer Zündflamme an die Oberfläche der Benzine ein fortdauerndes Brennen der Oberfläche stattfindet. Um die Entflammbarkeit bei tiefen Temperaturen bis zu — 60° bestimmen zu können, hat Verf. das Abel'sche Verfahren folgendermaassen modificirt: Das mit Deckel versehene Gefäss a des Abel'schen Petroleumprobers wurde in einen cylindrischen mit Alkohol gefüllten Blechtopf b von 5,5 cm Höhe und 8,5 cm Weite gestellt, welcher seinerseits sich in einem 7 cm hohen und 16,5 cm weiten, gleichfalls mit Alkohol gefüllten Eisentopf c befand; letzterer war mit einem Filzmantel umwickelt. Das zu prüfende Benzin wurde in das Gefäss des Abel'schen Probers bis zur üblichen Füllmarke aufgefüllt, worauf durch Einfüllen von fester Kohlensäure in das Gefäss c je nach Bedarf eine mehr oder weniger starke Abkühlung (bis zu — 60° C.) des Alkohols in b und des zu prüfenden Benzins bewirkt wurde. Der ganze Apparat wurde mit Handtüchern umwickelt. Die Abkühlung des Benzins wurde durch ein Alkoholthermometer gemessen. Um ein Einfrieren des Petroleums in der Zündvorrichtung zu verhindern, wurde letztere erst kurz vor dem ersten Eintauchen des Zündflämmchens eingesetzt. Das Proben geschah wie bei der Petroleumprüfung von $^1/_2$ Grad zu $^1/_2$ Grad; während desselben wurde das Gefäss b aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Tuche umwickelt,

da sonst die aus c lebhaft entweichende Kohlensäure die Zündflamme zum Verlöschen brachte. Die Flamm- und Brennpunkte sind sowohl in Bezug auf Barometerstand, als auch auf die Korrektur für den aus dem Benzin herausragenden Alkoholfaden des Thermometers unkorrigirt bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt und mit den Flammpunkten anderer leichter und schwerer entzündlichen Flüssigkeiten in Vergleich gestellt.

Flamm- und Brennpunkte verschiedener Flüssigkeiten.

	Siedegrenzen °C.	Flammpunkt Abel von über 80° C. Pensky Martens °C.	Brennpunkt °C.
Alkohol abs.	79	+ 12	—
Alkohol + 0,5 % Aether	—	+ 9	—
Alkohol + 2 % Aether	—	+ 2,5	—
Benzol	80	— 8	—
Petroleumbenzin	50—60	unter — 58	—
- -	60—78	— 38	— 34
- -	70—88	— 45	— 42
- -	88—100	— 22	—
- -	80—115	— 22,5	— 19
- -	100—150	+ 10	+ 15,5
Ligroïnputzöl	70—200	unter 0° oder bei Zimmerwärme	—
Leuchtpetroleum	120—300	+ 21 bis + 45	—
Sicherheitsöl	150(200)-300	45—130	—
Putzöle, hochsiedend aus Braunkohlentheer od. Rohpetroleum	200—300	38—155 im offenen Tiegel 75—162	—
Schmieröle:			
1. Spindelöl	über 300	160—190	50—140° höher als Flammpunkt Pensky.
2. Eismaschinenöl	- 300	140—160	
3. Leichtes und schweres Maschinenöl	- 300	160—200 (210)	
4. Eisenbahnöl	- 300	140—160 (180)	
5. Cylinderöl	- 300	240—310	
1—5	—	im offenen Tiegel 160—330	—

C. A. Neufeld.

G. Filiti: Ueber die Bestimmung des Schwefels in rumänischen Petroleumölen. — Bull. Soc. chim. 1899, [3], 21, 338—341; Chem. Centrlbl. 1899, I, 1048.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum hat Verf. den von Langbein angegebenen Weg eingeschlagen, welcher gezeigt hat, dass durch Verbrennen des Saccharins in der kalorimetrischen Bombe der Schwefel vollständig oxydirt wird. Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass man von der Substanz grössere Mengen anwenden kann als bei der Methode von Carius, und dass, da die Reaktionsprodukte nur Spuren von Salpetersäure enthalten können, die Fällung mit Chlorbaryum direkt vorgenommen werden kann. Zur Entzündung (Mahler'sches, von Stohmann modificirtes Verfahren) wurde ein Eisenfaden von 0,04 g angewandt. Verf. theilt die bei der Untersuchung einiger Petroleumproben erhaltenen Resultate mit: Petroleum von Câmpina enthielt 0,202—0,245 % Schwefel, Petroleum von Bustenari 0,120—0,193 %. Ueber die weiteren Versuche soll eingehender an anderen Orten berichtet werden. *C. A. Neufeld.*

A. O. Saligny: Beiträge zur Kenntniss der rumänischen Petrolöle. — Bull. Societatii de Sciinte din Bucuresci 1899, 8, 351; Chem.-Ztg. 1899, 28, Rep. 366.

Die Petrolöle sind je nach ihrer Herkunft sehr verschieden in ihren Eigenschaften. Zwischen dem Petroleum von Câmpeni, welches eine hellgelbe Farbe, einen angenehmen ätherartigen Geruch, das specif. Gewicht 0,7904 bei 15° besitzt und wie Wasser flüssig ist, und demjenigen von Ocnita, Bezirk Dambovitza, welches von dunkelbrauner Farbe ist und das spec. Gew. 0,9443 bei 15° hat, sowie zähflüssig ist, sind fast alle möglichen Varietäten anzutreffen. Das Petroleum von Câmpeni und dasjenige von Govora sind beide wenig gefärbt und enthalten keinen Sauerstoff, nur Spuren von Schwefel, und sind stickstofffrei, sodass man sie als reine Kohlenwasserstoffe betrachten darf. Was den Siedepunkt der rumänischen Oele betrifft, so sind die flüchtigeren Oele von der Fraktion unterhalb 50° in den Rohölen von Solonti, Glodeni und Govora in der Höhe von ungefähr 1% angetroffen worden. Die flüchtigen Oele, welche im Petroleum von Tega-Cuculesti enthalten sind, siedeten zwischen 75 und 100°. Das Petroleum von Ocnita, welches 35 mal weniger flüssig als das von Câmpeni ist und das spec. Gewicht 0,9443 besitzt, giebt als erste Destillationsprodukte Oele von der Fraktion 50—75°. In 6 Tabellen sind die Resultate über die chemischen und physikalischen Eigenschaften mehrerer Sorten rumänischer Petrolöle niedergelegt. *C. A. Neufeld.*

D. Holde: Die neuen Anleitungen zur Untersuchung der Mineralöle und des Ceresins für die zollamtliche Abfertigung. — Mitth. techn. Vers.-Anst. Berlin 1899, 17, 35—43; Chem. Centrbl. 1899, II, 275.

Verf. berichtet über die Erfahrungen, die bisher seitens der Versuchsanstalt mit den im Centralblatt für das Deutsche Reich 1898, 273, veröffentlichten amtlichen Anleitungen gemacht worden sind.

1. Bestimmung des Paraffingehaltes im Rohpetroleum. (Zusammen mit L. Allen.) Bei wiederholter Destillation desselben Rohpetroleums zeigte sich befriedigende Uebereinstimmung zwischen den erhaltenen Paraffinmengen. Bei paraffinreichen elsässischen und galizischen Oelen gingen geringe Mengen Paraffin, bis 0,44%, in das Destillat unter 300° über. In solchem Falle muss die Paraffinmenge dieses Destillates besonders bestimmt und addirt werden. Bei russischem Oel wurde bei Zusatz einer grösseren Menge Paraffin (etwa 5%) 0,8—1% zu wenig gefunden. Ein Theil des Minderbetrages ist durch Zersetzung des Paraffins bei der Destillation bedingt, der andere durch die Löslichkeit des Paraffins in Aether-Alkohol.

2. Bestimmung der Siedegrenzen der Mineralöle. Der hierzu vorgeschriebene Apparat muss von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft und beglaubigt sein. Der Apparat zeigt noch Mängel bei Auseinandernahme, denen abgeholfen werden muss. Die von verschiedenen Beobachtern ermittelten Destillationszahlen stimmten sehr gut überein.

3. Die Untersuchung der Mineralölrückstände. Zunächst wäre eine Einigung darüber erforderlich, wie lange ein Rückstand als noch im Engler'schen Apparat fliessend zu betrachten ist. Die Versuchsanstalt nimmt ein Fliessen an, so lange im Apparate bei 45° überhaupt noch eine Bewegung wahrnehmbar ist, wenn auch nur alle 2—3 Minuten oder in noch längerer Zwischenzeit ein Tropfen aus dem Apparate entlassen wird. *C. A. Neufeld.*

D. Holde: Bemerkungen zur Oelprüfung. — Mittheil. Kgl. techn. Versuchs-Anst. Berlin 1899, **17**, 62; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 216.

1. Bei der Bestimmung des Flüssigkeitsgrades nach Engler ist die Veränderung des Wasserwerthes des Viskosimeters äusserst gering. Die Annahme, dass durch Abnutzung des Platin-Ausflussröhrchens im Laufe der Zeit der Wasserwerth des Viskosimeters geringer werden könnte, hat sich nicht bestätigt. Eine einmalige jährliche Kontrolle des Wasserwerthes der Apparate ist ausreichend. — Zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades scheint es zweckmässig, die gröberen mechanischen Verunreinigungen der Oele durch Sieben der dunklen Oele durch ein Sieb von ⅓ mm Maschenweite zu entfernen. Das Sieben geschieht bei flüssigen Wagen- und Lokomotivölen bei Zimmertemperatur, bei den sehr dickflüssigen bis salbenartigen Cylinderölen nach Erwärmen im Wasserbade bis zur genügenden Verflüssigung. — Stehen nur geringe Mengen Oel zur Bestimmung des Flüssigkeitsgrades zur Verfügung, so nimmt man die Ausflussversuche in Büretten oder ähnlichen Vorrichtungen vor und berechnet mit Hülfe der Umrechnungszahlen für verschiedene dickflüssige Oele die Ausflusszeiten nach Engler. Es lassen sich aber auch selbst im Engler'schen Apparate mit kleinen Oelmengen (45 ccm und darunter) für beliebig dickflüssige Oele die normalen Flüssigkeitswerthe nach Engler durch Umrechnung erhalten. — 2. Verf. macht ferner Vorschläge für einheitliche Angaben und Prüfungen des spec. Gewichtes von Schmierölen. Im Allgemeinen soll bei technischen Angaben des spec. Gewichtes die übliche Einheitswärme von 15° C. festgehalten werden; auch soll für schwere und leichte Mineralöle die wissenschaftliche specifische Gewichtseinheit, Wasser von 4° C., zu Grunde gelegt werden, die Ablesung soll bei Aräometern am oberen Wulstrande geschehen. — 3. In der Benennung der leicht siedenden Theile des Rohpetroleums soll eine einheitliche Bezeichnungsweise eingeführt werden. Die Bezeichnung „Petroleumbenzin" in Verbindung mit der Angabe der Siedegrenzen „30—50°", „50—70°", „70—90°" etc. wäre am einfachsten und empfehlenswerthesten. — 4. Die Feuergefährlichkeit von Petroleumbenzinen und Putzölen untersuchte Verf. in Gemeinschaft mit Pelgry. Die Versuche geben eine Uebersicht über die Beziehungen zwischen Flammpunkt, Brennpunkt und Siedegrenzen derartiger leicht siedender Naphtaprodukte. *C. A. Neufeld.*

D. Holde: Die neuen Anleitungen zur Untersuchung der Mineralöle und des Ceresins für die zollamtliche Abfertigung. Die Untersuchung des Ceresins. Mitth. Kgl. techn. Versuchs-Anst. Berlin 1899, **18**, 103—8; Chem. Centrbl. 1899, II, 634.

Die der zollamtlichen Prüfung zu Grunde gelegte Annahme, dass der Schmelz- bezw. der Tropfpunkt zur Unterscheidung von reinem Ceresin und solchem mit Paraffinzusatz geeignet sei, ist leicht misszudeuten. Man kann zahlreiche Mischungen von Ceresin und verschiedenen Paraffinen mit beliebigen Tropfpunkten über 66° herstellen. Auch Mischungen von reinem Ceresin und Karnaubawachs können weit über 66° liegende Tropfpunkte haben. Gewisse Paraffine aus Bogheadkohle sollen an und für sich schon gegen 80° schmelzen. Ein aus Gerstewitz bei Halle stammendes Paraffin hatte die Tropfpunkte 65,7° und 66,4°. Endlich giebt es reine Ceresine, die selbst weit unter 66° schmelzen. Man erhält mit dem Verfahren nur bei genauer Beachtung einer Reihe von Fehlerquellen bei Wiederholungsversuchen genügend übereinstimmende Zahlen. Bei Auftragung von zu viel Ceresin auf den Glasstab tritt

leicht ein zu frühes Abfallen des Tropfens ein, ohne dass die Masse schmilzt. Bei zu wenig Ceresin fällt der klare Tropfen überhaupt nicht oder erheblich zu spät ab. Völlige Klarheit des Tropfens lässt sich nur selten erzielen, bei dunklen Ceresinen und Paraffinen ist die Beurtheilung der Durchsichtigkeit des Tropfens an sich unmöglich. Das Thermometer im Reagensglas darf höchstens eine 6 mm dicke cylindrische Quecksilberkugel haben, sonst nimmt das Thermometer nicht schnell genug die Wärme der Reagensglasluft an. Thermometer und Glasstab müssen gleich weit von der Wand des Reagensglases entfernt sein. Dagegen ist es ohne Belang, ob die Endfläche des Glasstäbchens nicht ganz eben ist, oder die Dicke des Stabes um einige Zehntel Millimeter von den vorgeschriebenen 3 mm abweicht oder Stabende und Quecksilbergefäss etwas höher als vorgeschrieben im Reagensglas stehen. Als Beleg werden die Versuchsreihen mitgetheilt. *C. A. Neufeld.*

Finkener: Ueber die Feststellung der Temperatur, bei der Ceresin und Paraffin ihren Aggregratzustand ändern. — Mitth. Kgl. techn. Versuchs-Anst. Berlin 1899, **18**, 100—103; Chem. Centrlbl. 1899, II, 633—634.

Die Heranziehung der Tropfpunktsbestimmung zur Unterscheidung des reinen Ceresins von solchem mit Paraffinzusatz in der neuen zollamtlichen Vorschrift ist vom Verf. vorgeschlagen worden. Derselbe theilt mehrere Versuche mit, welche darlegen sollen, wie weit den Zahlenangaben der Vorschrift genügt werden muss. Der Tropfpunkt eines reinen Ceresins schwankte bei den einzelnen Versuchsreihen in sich um etwa 1°. Bei einer Reagensglasweite von 26, 30 und 50 mm und einem Stabdurchmesser von 3 und 6 mm lag der Tropfpunkt im Durchschnitt der Bestimmungen bei 74,9° und 75,0°. Waren die Entfernungen des Glasstabes und des Thermometers von den Wänden des Reagensglases nicht gleich, so traten Schwankungen ein von 74,5°—75,3°. War der Glasstab in der Verlängerung des Thermometers angebracht oder tauchte das Reagensglas nur etwa zur Hälfte ins Wasser ein, so war das Resultat unverändert. Stieg die Temperatur rascher, als vorgeschrieben, so erniedrigte sich der Tropfpunkt, bei Zunahme um $1^1/_2$° in der Minute auf 74,6°, bei solchen von 2° auf 74,3°. Hierbei wurde ein Thermometer mit cylindrischem Gefässe benutzt. Bei einem solchen mit kugeligem Gefäss, aber der gleichen Menge Quecksilber, waren die Tropfpunkte entsprechend 73,9° und 73,4°. Ein Thermometer mit cylindrischem Gefäss, aber mit der vierfachen Quecksilbermenge gab bei Zunahme der Temperatur um 1° wiederum den Tropfpunkt 74,9°. Andere Ceresinproben, wie auch verschiedene Paraffine zeigten bei wiederholten Bestimmungen des Tropfpunktes keine grösseren Abweichungen, als sie bei den mitgetheilten, auf ganz gleiche Weise ausgeführten Versuchen vorkommen. *C. A. Neufeld.*

Richard Kissling: Zur Bestimmung des Flamm- und Zündpunktes von Schmierölen. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 800—801.

Bei der Prüfung von Schmierölen, die einen über 250° liegenden Flammpunkt besitzen, macht sich beim Arbeiten mit dem Pensky-Martens-Apparate ein Umstand recht störend bemerkbar, nämlich die heftige Bewegung, welche in Folge der starken Erhitzung des Apparates in der darüber befindlichen Luftschicht herrscht und die oft nicht erkennen lässt, ob das Verlöschen des Zündflämmchens auf die Entwicklung entzündlicher Dämpfe oder auf eine störende Einwirkung der Luftströmungen zurückzuführen sei. Verf. bedient sich daher für den gewöhnlichen Gebrauch einer einfacheren Vorrichtung (Fig. 15), mit welcher sich das Arbeiten nicht nur sehr bequem, sondern auch

für die in Frage kommenden Zwecke genau genug gestaltet, beträgt doch die durchschnittliche Abweichung vom Mittel nur ± 1°, die grösste anscheinend nicht mehr als ± 2°.

Auf einem Dreifuss von 250 mm Höhe, der mit hakenförmigen Ansätzen versehen ist, ruht ein 250 mm hoher und 100 mm (im Lichten) weiter, aus hitzebeständigem Glase gefertigter Cylinder. Auf den 90 mm (im Lichten) weiten Ring des Dreifusses wird das mit zwei Handgriffen versehene, 50 mm hohe und 70 mm weite Kupferkesselchen gesetzt, und in letzterem befindet sich — in Seesand gebettet — der 45 mm hohe und oben 40 mm weite Porzellantiegel, der mit dem zu prüfenden Oele so weit gefüllt wird, dass die Oeloberfläche sich 10 mm unterhalb des Randes befindet. Die Oberflächen des Oeles und des Sandbettes sollen in einer Ebene liegen. Mit Hülfe eines Zündrohres (a), welches, sobald das Oel auf die 20—30° unterhalb des Flammpunktes liegende Temperatur des Testbeginns erhitzt ist, in regelmässigen Zwischenräumen auf den Tiegelrand herabgeführt wird, ermittelt man dann den Flamm- und Zündpunkt. Die Heizflamme wird so geregelt, dass die Temperatur des Oeles in 30 Sekunden um 2° steigt, und in diesem Zeitintervall findet auch das „Testen“ statt. Endlich gehört zu dem Apparate noch eine mit einem Schlitze und einem Stiele versehene Kupferscheibe (b), die zum Auslöschen der Oelflamme nach Beendigung des Versuches dient.

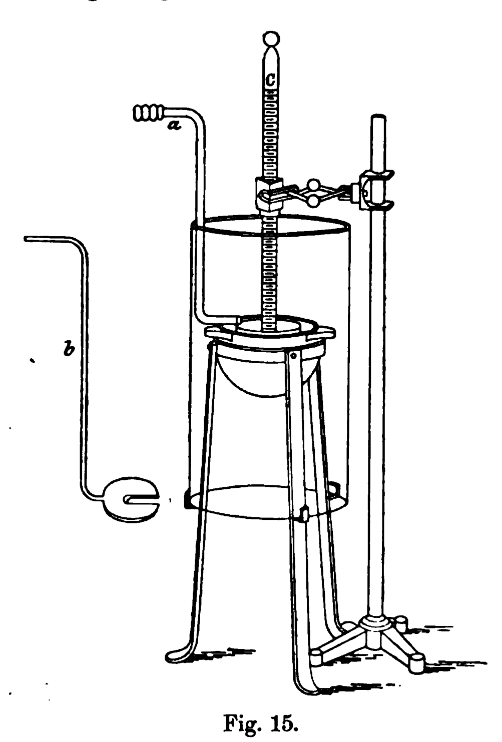


Fig. 15.

Der Apparat wird von Julius Schober-Berlin angefertigt. *C. A. Neufeld.*

Ed. Donath: Ueber „solidificirte“ Mineralöle als Schmiermittel. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 62—63.

Die bisher bekannten solidificirten Mineralöle veränderen sich bei anhaltendem Erhitzen bei höherer Temperatur in Folge der Abgabe von Wasser und zersetzen sich, wenn dieses vollständig entfernt ist, in ihre Bestandtheile, nämlich die feste Seife und das Mineralöl, weil hier keine physikalische Lösung der gebildeten Alkaliseifen in den betreffenden Mineralölen vorhanden ist, sondern bloss eine innige Mischung. In neuerer Zeit sind nun von Ekenberg, Lars-Montén und Lüdecke Verfahren zur Festmachung von Mineralölen veröffentlicht worden, die im Wesentlichen in Folgendem bestehen: Fettsäuren aus Wollfett werden in Petroleum oder dessen Destillaten gelöst, die Lösung auf 120—200° erhitzt und Alkalihydrat oder Erdalkalihydrat zugesetzt. Die Wollfettsäuren dürfen keine Glyceridfette enthalten, weil durch eine solche Beimischung die Beschaffenheit des Produktes verringert wird. Diese „Mineralölsolidifikate“ bleiben selbst bei längerem Erhitzen, bei höherer Temperatur zwischen 130—140° unzersetzt, vollkommen durchsichtig und homogen, so dass hier eine thatsächliche Lö-

sung der aus den sauren Bestandtheilen der rohen Wollfettsäuren gebildeten Alkaliseifen in den anderen Bestandtheilen der Mischung vorliegt. Der Grund dieser Lösung lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen, doch ist unter Zugrundelegung der bisherigen Arbeiten auf dem Gebiete der Wollfettchemie zweifellos, dass im Wollfett neben verschiedenen Estern einer Reihe von Wollfettsäuren, insbesondere Cholesterylestern, sich auch unverseifbare, höher atomige Alkohole, wie Cholesterin, Isocholesterin, vielleicht auch Cerylalkohol u. a. in nicht unbeträchtlicher Menge vorfinden. Von diesen unverseifbaren Alkoholen geht ein beträchtlicher Theil bei der Destillation der abgeschiedenen rohen Wollfettsäuren über. Da nun diese höher atomigen Alkohole in flüssigem Zustande selbst Lösungsmittel für Seifen sind, anderseits sich aber auch im Mineralöl lösen, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie es sind, welche die Lösung der Seifen in den Mineralölen vermitteln. *A. Hasterlik.*

Richard Kissling: Die Erdöl-Industrie im Jahre 1898. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 717 bis 720.

Metalllegierungen und Metallgeräthe.

A. Gärtner: Sind die Kinderspiel- (Puppen-) Service zu den Ess-, Trink- und Kochgeschirren zu rechnen, und sind sie als gesundheitsschädlich anzusehen? — Vierteljschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1899, [3] **18**, 340—365.

Verf. hält eine Vergiftung durch Puppengeschirre für ausgeschlossen. Bleivergiftungen, durch Genuss von Speisen, die in Ess-, Trink- und Kochgeschirren aus Bleizinnlegirungen zubereitet waren, kommen nur ganz selten vor; in den technischen Erläuterungen zu dem Gesetz über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen sind nur 6 solcher Fälle aufgeführt, Verf. sind in den letzten 10 Jahren deren 5 bekannt geworden. Durch gewisse, namentlich saure Speisen und Getränke kann zwar etwas Blei aus Spielservicen gelöst werden, die in Lösung gehenden Mengen sind aber in Hinsicht auf die geringe Grösse derartiger Gefässe, die kurze Dauer des Verweilens der Speisen darin, deren chemische Indifferenz und niedere Temperatur eine zu kleine, um selbst bei längerem Gebrauch chronische Bleivergiftungen erzeugen zu können. Letztere werden schon dadurch unmöglich, weil die Spielservice so wenig oder so kurze Zeit und in so grossen Zwischenräumen zum Spielen mit Flüssigkeiten benutzt werden. Verf. ist der Ansicht, dass kein Grund vorhanden ist, die Puppengeschirre aus Bleizinnlegierungen auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu verfolgen, da nach seinen Versuchen selbst solche mit 30—40 % Bleigehalt ganz unschädlich sind. *C. Mai.*

Töpferwaaren.

F. Garelli: Ueber die Löslichkeit des in der Glasur der Steingutwaaren enthaltenen Bleies. — Giorn. Farm. Trieste 1899, **4**, 331.

Die vom Verf. ausgeführten zahlreichen Untersuchungen irdener Kochgeschirre zeigten, dass die Mehrzahl davon eine Glasur besass, die an 4 %-ige Essigsäure nach viertelstündigem Kochen Blei abgab; die Menge des gelösten Bleies schwankte zwischen 1 bis 106 mg auf 1 qdm. Er ist der Ansicht, dass die Benutzung solcher Geschirre hygienisch bedenklich sei, und dass die Behörden durch Einführung einer schärferen Kontrolle auf Herstellung bleifreier Glasuren hinwirken sollten. *C. Mai.*

Litteratur.

Jaensch, Dr. Theodor: Der Zucker in seiner Bedeutung für die Volksernährung. 8°, 106 S. Berlin S.W., Verlag von Paul Parey, 1900. Preis 1 Mk.

Wir begrüssen in dem vorliegenden Werkchen eine zeitgemässe litterarische Erscheinung, welche gerade jetzt bei den berechtigten Bestrebungen gegen das weitere Umsichgreifen der Verbreitung von künstlichen Süssstoffen (Saccharin, Dulcin u. dergl.) als Ersatzmittel für Zucker einen erhöhten Werth erhält. Der Verfasser war bemüht, in 15 Abschnitten zunächst eine leicht fassliche Ernährungslehre als Grundlage für das Verständniss der Beurtheilung von den natürlichen Zuckerstoffen, welche uns die Industrie liefert, in ihrer Unentbehrlichkeit für die Erhaltung des menschlichen Organismus zu geben, an welche sich dann eingehendere Betrachtungen über den Zucker als Nahrungsstoff, dessen Bedeutung für die Muskelarbeit, geistige Arbeit, dessen Nährwerth und Nährpreis, Heilwirkungen u. dergl. reihen. Der auf dem Gebiete der Ernährungslehre Erfahrene, sowie jeder diesem Gebiete fremd Gegenüberstehende wird in dieser sich durch Klarheit und maassvolle Behandlung und Auswahl des reichen auf diesem Gebiete vorhandenen Materials auszeichnenden Arbeit Belehrung und Befriedigung finden. Möge daher „Der Zucker von Dr. Th. Jaensch“ die wohlverdiente Verbreitung finden. *A. Hilger.*

Beier, Dr. med. C. in Banske (Kurland): Die Untersuchung unserer wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. No. 116—118 der Medicinischen Bibliothek für praktische Aerzte, 8°, VIII u. 147 S. Leipzig, Druck und Verlag von C. G. Naumann. Preis 1,50 Mk., geb. 2,00 Mk.

Das Vorwort sagt: Die Motive, die mich zur Abfassung dieser kleinen Schrift bewogen, bestanden in dem Wunsche, Aerzten und Medicinalbeamten in kleinen Städten, die über keine Versuchsstation verfügen und denen auch fachwissenschaftliche Untersuchungen fern liegen, ein kleines Hülfsmittel in die Hand zu geben, um sie über die nothwendigsten Fragen der Lebensmitteluntersuchung rasch zu orientiren. ... Ich habe nur solche Untersuchungen beschrieben, die ohne grossen Aufwand an Instrumenten, Zeit und ohne besondere Fachkenntnisse leicht ausgeführt werden können u. s. w. Um das in diesem Vorworte ausgesprochene Programm durchzuführen, bedarf es eines erfahrenen Vertreters der Nahrungsmittelchemie, dessen Kritik das gewaltige Material nur allein erfolgreich behandeln kann. Der Herr Verfasser beweist, dass eine solche Qualifikation ihm nicht zugeschrieben werden kann, indem fast jede Seite des 147 Seiten umfassenden Gliedes der medicinischen Bibliothek zu bedenklichem Kopfschütteln Veranlassung giebt, ja einzelne Abschnitte beweisen, dass jede Kritik und Erfahrung bei dem Zusammenstellen des Materiales gefehlt hat. Es bleibt beklagenswerth, dass derartige Erscheinungen, wie die vorliegende, in dem Kreise der Medicinalbeamten Verbreitung finden und diese wichtige Frage über die Beurtheilung der Nahrungs- und Genussmittel in dieser unwürdigen Form behandeln. Eine eingehende Besprechung des Inhaltes dieses merkwürdigen Buches möge im Interesse des Herrn Verfassers unterbleiben. *A. Hilger.*

von Waldheim, Dr. Max, Mag. Pharm.: Pharmaceutisches Lexikon. Ein Hülfs- und Nachschlagebuch für Apotheker, Aerzte, Chemiker und Naturkenner. Gr. 8°. A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Der Schluss dieses in verhältnissmässig kurzer Zeit erschienenen litterarischen Unternehmens, welches bereits bei dem Erscheinen der ersten Lieferungen in dieser Zeitschrift (1899, 2, 902) besprochen wurde, liegt nun vor, welcher eine kritische Würdigung gestattet, deren Gesammtresultat nur zu Gunsten des Gesammtwerkes sich gestaltet. Eingedenk der Schwierigkeiten, welche bei Auswahl des für ein pharmaceutisches Lexikon vorliegenden gewaltigen Stoffes entgegentreten, um den Wünschen und Anschauungen der Interessenten für ein solches Werk einigermassen gerecht zu werden, verdient der Verfasser Anerkennung für die getroffene Auswahl. die kurze, treffende übersichtliche Bearbeitung, nicht minder für die beschleunigte

Herausgabe, wodurch der Werth für die Abnehmer dieses Sammelwerkes von vornherein bedeutend erhöht wurde. Die Thatsache, dass v. Waldheim bei der Bearbeitung die deutschen und österreichischen Gesetzbücher vor Allem berücksichtigte, die neueren Arzneimittel, welche kommen und so oft wieder schnell verschwinden, möglichst aufgenommen hat, vermehrt den Werth des Lexikons, das neben den der Pharmacie nöthigen Hülfswissenschaften (Physik, Toxikologie, Botanik u. s. w.) auch noch Aufklärungen über die wissenschaftlichen Bezeichnungen von Krankheitsformen einschliesst, eine Zugabe, welche nicht ganz in den Rahmen des pharmaceutischen Forschungsgebietes gehört.

Eine wohlverdiente Verbreitung wird v. Waldheim's Lexikon unstreitig gesichert sein, da neben den berührten Vorzügen des Werkes auch die Möglichkeit der Anschaffung durch einen verhältnissmässig billigen Preis geboten ist. *A. Hilger.*

Litteratur-Verzeichniss für die Schweizerischen kantonalen Laboratorien und ähnliche Untersuchungsanstalten. — Zusammengestellt vom Vereine schweizerischer analytischer Chemiker auf der Jahresversammlung in Lugano 1899. — Basel, Buchdruckerei Wakernagel.

Die Bestrebungen und nicht minder das geschlossene erfolgreiche Vorgehen des Vereines schweizerischer analytischer Chemiker, das wiederholt in dieser Zeitschrift mit Recht den Ausdruck des Beifalles und Lobes erfahren hat, haben einen neuen Beweis ihrer Fürsorge für das Forschungsgebiet der Mitglieder aufzuweisen. Das vorliegende Litteraturverzeichniss wird auch die kollegialen Kreise anderer Länder interessiren, wenngleich nicht unterdrückt werden kann, dass man vielleicht bei der Auswahl des Beachtenswerthen, namentlich bei den Specialgebieten der Nahrungsmittelchemie, etwas zu rigoros war, wodurch, glaube ich, manche werthvolle Arbeit keine Aufnahme fand. *A. Hilger.*

Schneidemühl, Dr. Georg, Professor: Die animalischen Nahrungsmittel. Ein Handbuch zu ihrer Untersuchung und Beurtheilung. (In ca. 5 Abtheilungen.) Erste Abtheilung. Gr. 8°. 192 Seiten mit Abbildungen. Verlag von Urban und Schwarzenberg. Wien, 1900. Preis 4,80 M.

Catlin, Ch. A., Baking Powders. A treatise on the character, methods for the determination of the values etc. Rumford Chemical Works, Providence, R. J.

Calm, C. J., und Shinert, J. S., Bacteriology of milk and its relation and sterilisation. Chicago.

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Dunbar: Die Nahrungsmittelkontrolle in Hamburg. — Hyg. Rundsch. 1899, **9**, 161—176 und 220—235.

In der Einleitung bespricht Verf. die Fragen, ob die Untersuchungsanstalten ausschliesslich staatliche Institute sein müssen, oder ob sie auch von Nichtbeamten geleitet werden dürfen, ob sie ferner an hygienische Institute anzugliedern und mithin von Aerzten zu leiten seien, oder ob der Vorstand ein Chemiker sein solle, dem der Arzt nur berathend zur Seite steht, und schliesslich ob staatliche oder städtische Anstalten nur Untersuchungen im Interesse der Konsumenten ausführen, oder ob seitens der amtlichen Anstalten Analysen auch im Auftrage von Producenten und Zwischenhändlern übernommen werden dürfen. Ohne in dem einen oder dem anderen Sinne zu diesen Fragen Stellung nehmen zu wollen, zeigt Verf. durch Schilderung des Entwickelungsganges des Nahrungsmittel-Kontrollwesens in Hamburg, wie diese Fragen dort derart zum Austrage gekommen sind, dass eine Verständigung erzielt wurde, die allen Betheiligten zusagt.

Die amtlichen Aufgaben des hygienischen Institutes zu Hamburg umfassen alle in das Gebiet der Hygiene fallenden Untersuchungen einschliesslich der Marktkontrolle der Nahrungsmittel; der Direktor des Institutes ist gemäss seiner Instruktionen gehalten, nur dann auf Veranlassung von Privaten Arbeiten auszuführen, wenn er diese im öffentlichen oder wissenschaftlichen Interesse für dringend geboten hält, andererseits besteht das Princip, dass die Untersuchung eingelieferter Proben nur erfolgt, wenn der Einlieferer die Waare für den eigenen Gebrauch erworben hat. Im Gegensatze zu anderen Autoren hat Verf. die Ueberzeugung gewonnen, dass eine vermehrte Thätigkeit auf dem Gebiete der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle auch zur vermehrten Inanspruchnahme der Privatlaboratorien Anlass giebt und diesen daher unter allen Umständen zu Gute kommt. Was die Verwendung von Polizeibeamten für den Aussendienst der Nahrungsmittelkontrolle betrifft, so ist der speciell vorgebildete Polizeibeamte hierbei von grösserem Nutzen, als der Chemiker, indem er sehr oft Geständnisse erreicht, wo man mit den Untersuchungsergebnissen allein nicht zum Ziele gelangt wäre. Die Polizeibeamten besorgen den Einkauf der zur Untersuchung bestimmten Waaren und führen diese auf kürzestem Wege dem Laboratorium zu. Im Interesse der angestellten Nahrungsmittelchemiker wird möglichst Bedacht darauf genommen, dass jeder von ihnen die Verantwortung und etwaige gerichtliche Vertretung für seine Untersuchungen selbst übernimmt.

Auf die Ergebnisse der in Hamburg ausgeübten Nahrungsmittelkontrolle übergehend bemerkt Verf., dass deren Gesammterfolg nicht lediglich nach dem Urtheile des Richters bemessen werden darf und dass schon durch Einleitung von Verhandlungen und durch den Schrecken, den selbst der Freigesprochene davonträgt, eine heilsame Wirkung ausgeübt wird. Ihr grösster Werth liegt aber darin, dass die bestehenden Lücken der Gesetzgebung aufgedeckt werden, wobei nicht ausbleiben kann, dass schliesslich eine Regelung erfolgen wird, die den bestehenden Verhältnissen nach Möglichkeit Rechnung trägt.

Milch. Nach dem Hamburger Milch-Gesetz vom 1. Juni 1894 ist die sog. Dreitheilung eingeführt, d. h. es ist neben Voll- und Magermilch auch die Halbmilch zugelassen; der Mindestfettgehalt für Vollmilch beträgt 2,7%. Von Februar bis Mai 1894 waren 43,5% der untersuchten Milchproben zu beanstanden, und zwar 35,4% wegen Entrahmung; es fanden sich Wasserzusätze bis 50%. Nach Inkrafttreten des Milch-Gesetzes, waren von Juni bis December 1894 nur mehr 16,3% der Proben zu beanstanden. Diese Besserung war aber keineswegs eine direkte Folge des Milch-Gesetzes, sondern entsprang einer veränderten Taktik der Händler, die als Vollmilch nur mehr solche Milch verkauften, die als Kindermilch gefordert wurde, während sie sämmtliche übrige Milch als Halbmilch bezeichneten. Die Polizeibehörde sah sich daher genöthigt nunmehr Milchproben direkt von den Konsumenten zu kaufen, um festzustellen, ob in solchen Fällen, wo unveränderte Kuhmilch verlangt worden war, etwa der Inhalt der mit Halbmilch bezeichneten Gefässe verkauft worden sei. Hierbei ergab sich, dass etwa $^1/_3$ sämmtlicher auf diese Weise entnommenen Proben zu beanstanden war, dass also Täuschungen der Konsumenten weit häufiger vorkommen, als man nach den Ergebnissen der offen ausgeübten Kontrolle annehmen sollte. Im Jahre 1895 enthielten 23% aller untersuchten Milchproben Konservirungsmittel — meist Borax und Borsäure —, im Jahre 1896 sank diese Zahl auf 14% und im Jahre 1897 auf 4,9%, während die an den Ankunftsstellen an der Stadtperipherie entnommenen Proben schon im Jahre 1895 nur in 2,2% der Fälle Borsäure enthielten; die Zusätze erfolgten also fast durchweg durch die Zwischenhändler. Künstliche Färbung der Milch ist selten vorgekommen; in einem Falle bediente sich ein Händler hierzu eines Mittels, das Mebelin genannt wurde und aus einer Orleanslösung bestand. Besondere Bedeutung wurde stets dem Alter der Milch durch Bestimmung der freien Säure, sowie dem Schmutzgehalte beigelegt.

Von 1100 bis 2400 jährlich untersuchten Butter-Proben waren durchschnittlich 10% zu beanstanden, und zwar zum weitaus grössten Theil wegen einer Beschwerung durch Wasser; bei mehr als 40% der Proben fanden sich Wassergehalte von 20—40%. Die Herstellung der sogen. Packbutter, die durch Zusammenkneten von guter Butter mit billiger, ranziger, oder mit sonstigen Fehlern behafteter ausländischer Butter und Wasser hergestellt wird, bildet

einen eigenen Industriezweig. Bei der Kontrolle dieser Packbutter wurde der Standpunkt eingenommen, dass ihr Wassergehalt 18% nicht übersteigen und dass sie nur unter ausdrücklicher Bezeichnung und nicht schlechtweg als Butter verkauft werden solle. So wenig wie Zusätze von Fremdfetten zur Butter, Zusatz von Wasser zur Milch, Bier oder Wein, von Mehl zur Wurst oder Kakao durch einen dem Werth der Waare entsprechenden Preis gerechtfertigt sind, ebensowenig wird der Verkauf von Packbutter als Butter durch einen geringeren Preis allein gerechtfertigt. Die gesetzliche Festsetzung einer Grenzzahl für den Wassergehalt für Butter ist dringend zu wünschen.

In Bezug auf Schweinefett verstehen die Gerichte jetzt unter Schmalz lediglich reines Schweinefett; das unter dem Namen raffinirtes Schmalz in grösserem Umfange aus Amerika eingeführte Erzeugniss ist ein mit Surrogaten, Talg und Pflanzenölen vermischtes Schweinefett. Die Kontrolle dieser amerikanischen Waare wird durch die angebliche Verschiedenheit des amerikanischen und deutschen Schweinefettes erheblich erschwert.

Von Speiseölen wird als Provenceröl fast stets ein Gemisch von Olivenöl mit Kotton-, Erdnuss- oder Sesamöl vertrieben; reines Olivenöl soll nur ganz selten in den Verkehr gelangen. Das vielfach angepriesene Delft'sche Slaolie ist ein Erdnussöl, das die für Olivenöl als normal geltenden Analysenzahlen aufweist.

Bei der Kontrolle von Kaffee wurde mehrfach Färbung mit Eisenoxyd beobachtet, die zur Verdeckung schlechter Bohnen führen kann; in der Beurtheilung dieses sowie des sogen. Glasirungsverfahrens gehen die Ansichten der Sachverständigen derart aus einander, dass in dieser Richtung entschieden ein Bedürfniss nach gesetzlicher Regelung vorliegt.

Thee wird vielfach mit Berliner- oder Turnbull's Blau gefärbt. Bei der Kontrolle deutscher Weine stellten sich einer Beantwortung der Frage über den im Ursprungsort etwa bereits erfolgten Zusatz wässeriger Zuckerlösung grosse Schwierigkeiten in den Weg.

Von 156 Proben Bier, die im Laufe der ersten 3 Jahre der Kontrolle untersucht wurden, waren 18, und zwar vorwiegend wegen Salicylsäuregehaltes zu beanstanden.

Das aus Australien in gefrorenem Zustande eingeführte Fleisch ist dem inländischen Produkte gegenüber als minderwerthig zu bezeichnen, und dürfte sich mehr zur Massenernährung in Anstalten und Kasernen, als für den Kleinhandel eignen. Beim raschen Aufthauen verliert es einen grossen Theil seines Saftes, so dass Gewichtsverluste bis 8,8% eintreten. In amerikanischem Pökelfleisch wurden reichliche Mengen von Borax neben Salpeter gefunden. Zur Konservirung des Hackfleisches wird hauptsächlich schweflige Säure in Form des sogen. „Meat Preserve Krystall“ benutzt; als Maximum wurde ein Zusatz von reichlich 1% dieses Salzes beobachtet, durchschnittlich 0,4—0,8%, entsprechend 0,1—0,2% schwefliger Säure. Die Frage bezüglich eines gänzlichen Verbotes von Konservirungsmitteln, mit Ausnahme von Kochsalz und Salpeter, oder der Festlegung einer oberen Grenze dafür ist ebenfalls noch offen; ähnlich verhält es sich mit den Fleisch- und Wurstfärbemitteln. Die Kontrolle des Verkehres mit Wurst und anderen Fleischwaaren in diesem Sinne hat daher nur Aussicht auf Erfolg, wenn nach jeder Richtung hin die nothwendigen rechtlichen Grundlagen geschaffen sind.

Bei der Untersuchung von Konservenbüchsen hat sich herausgestellt, dass ausländische Fabrikate weit mehr gesetzwidriges Loth im Innern der Büchsen aufweisen, als die der deutschen Industrie entstammenden, und dass letztere bemüht ist, das Loth bei Anbringung des Deckels und Bodens der Büchsen ganz in Wegfall kommen zu lassen.

Verf. kommt auf Grund seiner Ausführungen, auf deren Einzelheiten hier besonders hingewiesen sei, zu dem Schlusse, dass die Zustände auf dem Gebiete des Verkehrs mit Nahrungsmitteln zur Zeit kaum wesentlich bessere sind, als diejenigen, die vor Erlass des Nahrungsmittelgesetzes herrschten, und dass eine Verfolgung aufgedeckter Täuschungen und ähnlicher Missbräuche nur in den seltensten Fällen zu einer Bestrafung der Uebelthäter führt. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in dem Mangel an ausreichenden speciellen polizeilichen Vorschriften oder gesetzlichen Bestimmungen. „Den Muth unsere anscheinend so erfolglose Thätigkeit auf manchen Gebieten der Nahrungsmittelkontrolle mit Energie fortzusetzen, schöpfen

wir lediglich aus der Ueberzeugung, dass, sobald genügendes Beobachtungsmaterial und genügende Erfahrungen gesammelt und hinreichende principielle Entscheidungen herbeigeführt, sowie die vorhandenen Schäden und Lücken aufgedeckt sein werden, die Aufsichtsbehörden bezw. die gesetzgebenden Körperschaften es auch ihrerseits an dem nothwendigen Einschreiten nicht werden fehlen lassen.“ *C. Mai.*

Bericht der Königl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rhein für das Etatsjahr 1898/99, erstattet von dem Direktor **R. Goethe**, Königl. Landesökonomierath.

Dem Jahresbericht über die ausgedehnte Thätigkeit der Anstalt ist folgende Inhaltsangabe zu entnehmen:

I. Schulnachrichten.

II. Thätigkeit der Anstalt nach Innen. A. Obstbau. B. Versuchsstation für Obstverwerthung. 1. Obstweinbereitung. 2. Beerenweinbereitung. 3. Probe älterer Beerenweine. 4. Branntweinbrennerei. 5. Anwendung von Reinhefe. 6. Einfluss des Brennens zu verschiedener Zeit auf die Grösse der Ausbeute. 7. Obsttrocknen. 8. Pastenbereitung. 9. Krautbereitung. 10. Geleebereitung. 11. Obstkonserven. C. Weinbau. 1. Jahresübersicht. 2. Die Lese. 3. Schädliche Einflüsse, Feinde und Krankheiten. 4. Vergleichende Anwendungen verschiedener Mittel gegen Peronospora. 5. Peronospora-Spritzprobe. 6. Kalkdüngung bei Neuanlage von Weinbergen. 7. Rigolversuche. D. Gartenbau.

III. Thätigkeit der Anstalt nach Aussen.

IV. Thätigkeit der Versuchsstationen.

a) Bericht über die Thätigkeit der pflanzenphysiologischen Versuchsstation, erstattet von Prof. Dr. Jul. Wortmann, Dirigent der Station. A. Wissenschaftliche Thätigkeit. 1. Untersuchungen über gewisse Trübungserscheinungen in Flaschenweinen. 2. Untersuchungen über das sog. Bitterwerden der Rothweine. 3. Studien über das Zähewerden von Most und Wein; bearbeitet von Dr. R. Meissner. 4. Untersuchungen über das physiologische Verhalten der Kahmpilze. 5. Die wissenschaftliche Grundlage für die Absticho der Weine. 6. Gährversuche unter Verwendung von Reinhefe mit 1898-er rheinhessischen Mosten. 7. Ueber einige seltenere, aber im Sommer 1898 theilweise stark aufgetretene Erkrankungen der Weintrauben. B. Sonstige Thätigkeit der pflanzenphysiologischen Versuchsstation. C. Bericht über die Thätigkeit der mit der pflanzenphysiologischen Versuchsstation verbundenen Hefenreinzuchtstation. 1. Thätigkeit der Station in Bezug auf Umgähren von Weinen, Schaumweinbereitung und Durchgährung von Weinen mit Reinhefen. 2. Behandlung kranker Weine. 3. Thätigkeit der Station in Bezug auf Mostvergährung. 4. Die Kultur und die Vermehrung der Sammlung von Reinhefen und sonstigen Gährungsorganismen.

b) Bericht über die Thätigkeit der önochemischen Versuchsstation, erstattet von Prof. Dr. P. Kulisch, Dirigent der önochemischen Versuchsstation. A. Wissenschaftliche Thätigkeit. 1. Analysen von 1898er Mosten. 2. Erhebungen über die chemische Zusammensetzung der Moste und Weine der preussischen Weinbaugebiete, Jahrgang 1897. 3. Untersuchungen über die chemischen Vorgänge bei der Gährung. 4. Ueber die Herstellung von Obstweinen und Obstschaumweinen. 5. Ueber die Veränderung des Säuregehaltes der Weine während der Gährung und Lagerung. 6. Ueber die chemische Zusammensetzung der Schaumweine mit besonderer Berücksichtigung ihrer Darstellung. 7. Ueber den Zinkgehalt des deutschen Dörrobstes. 8. Ueber die Herstellung haltbarer Obstsäfte ohne Konservirungsmittel. 9. Chemische Untersuchungen zur Weinfrage. 10. Düngungsversuche mit Obstbäumen und Reben. 11. Untersuchungen betreffend die Methoden der Weinuntersuchung. B. Honorar-Analysen und praktische Thätigkeit. Im Auftrage von Gerichten und Privaten wurden untersucht: Nahrungsmittel (meist Weine) 339, Dünger 1, Boden 5, Wasser 3, sonstige Gegenstände 264, zusammen 612.

V. Die meteorologische Beobachtungsstation von Oberlehrer Dr. Christ.

C. Mai.

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines für die Zeit vom 1. September 1898 bis 31. August 1899, erstattet von dem Leiter der Anstalt **Dr. M. Mansfeld.** Sonder-Abdruck aus der Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines.

Die Anzahl der untersuchten Proben betrug 1028, wovon 349 (= 34 %) zu beanstanden waren. Es wurden u. A. untersucht:

8 Bier (2 beanstandet), 42 Branntwein und Liqueure (13), 39 Brot und Teigwaaren (7), 76 Butter (23), 50 Kakao und Chokolade (15), 22 Konserven (4), 10 Konservirungsmittel (6), 2 Essig (1), 52 Farben (15), 5 Fleisch- und Wurstwaaren (3), 9 Fruchtsäfte (3), 39 Gewürze (21), 2 Honig (1), 27 Kaffee und Kaffeesurrogate (4), 89 Mehl (26), 23 Milch und Rahm (8), 18 Schweinefette (5), 21 Speisefette (2), 12 Speiseöle (2), 8 Thee (5), 227 Wasser (94), 175 Wein und Most (62), 10 Zuckerwaaren.

Branntwein und Liqueure: Ein Kognak mit hohem Säuregehalt war vermuthlich aus essigstichigem Wein bereitet. Der sog. koncentrirte Kognak bestand aus künstlichen Essenzen mit Zusatz von Riech- und Farbstoffen. Die Ergebnisse zahlreicher Branntweinanalysen von zum Theil noch wenig untersuchten Sorten sind in mehreren Tabellen eingehend dargestellt.

Butter: Ausser der Verfälschung mit fremden Fetten in allen Verhältnissen bis zum vollständigen Ersatz durch Kunstbutter kamen auch mehrere Proben mit zu hohem Wassergehalt, sowie Butterschmalz mit Säuregraden von 16—34 vor. Eine Probe Rindsschmalz enthielt Kottonöl und Rindstalg.

Kakao und Chokolade: Wiederholt fand Ersatz des Kakaofettes durch Margarine, Kokosfett oder Kakaoschalenbutter statt. Drei Kakaosurrogate waren Mischungen von Kakao mit geröstetem Mais, gemälztem Mais und Leguminosen. Mehrere Analysen von Kakao und Chokoladen sind in Tabellen zusammengestellt.

Konserven: Tomaten waren mit einem Theerfarbstoff gefärbt; grüne Bohnen enthielten 33 mg Kupfer im kg. Kakao-Malzthee bestand aus einer Mischung von Gerstenmalz und Kakao mit vielen Schalen.

Fleisch- und Wurstwaaren: Amerikanische Landwurst enthielt Borsäure. Mehrere Würste waren gefärbt.

Gewürze: In Pfefferpulver wurden gefunden Mais, Olivenkerne, Hirsespelzen, Palmkernmehl und Nussschalen. Ein Paprika enthielt Eisenfeilspähne. Zimmt enthielt Gerstenmehl und Hirsespelzen. Vier Sorten Gewürz-Matta hatten folgende Zusammensetzung: a) Holz- und Rindenpulver mit 8,84 % Asche. b) Verkohlte Pflanzentheile, Palmkernmehl und Reisspelzen; Aschengehalt 9,48 %. c) Gemahlene Unkrautsamen, hauptsächlich Kornrade und Wicken; Aschengehalt 8,92 %. d) Haselnussschalen, frei von mineralischen Beimengungen.

Honig: In zwei Fällen wurde eine Verfälschung mit Leim nachgewiesen.

Kaffee- und Kaffeesurrogate: König's Malzkaffee ist nur gebrannte Gerste. Nektarkaffee bestand aus Kaffee, Feigen, Gerste, Eicheln; Russischer Sparkaffee aus Kaffee, Rüben, Cichorie und Feigen mit 7,5 % Asche und 2,2 % Sand; Triester Fruchtkaffee aus Kaffee, Feigen, Cichorie, Gerste und Leguminosen; Militär-Fruchtkaffee aus Zucker, Kaffee, Feigen und Lupinen.

Schweinefett: Eine Probe war grob mit Talg und Kottonöl verfälscht.

Speisefette: Kunerat ist ein Gemisch von Kokos- und Palmkernfett.

Wein und Most: Die meisten Beanstandungen betrafen Halbweine mit niedrigem Extrakt- und Phosphorsäuregehalt, meist bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpetersäure. Einige Süssweinanalysen sind tabellarisch angegeben. *C. Mai.*

Jahres-Bericht der Lebensmittel-Prüfungs-Anstalt der Stadt Konstanz für das Jahr 1899. Von **A. Wingler.**

Die Anstalt führte im Berichtsjahre 646 Untersuchungen aus, von denen 55 (= 8,5 %) zur Beanstandung führten und von denen 479 von staatlichen Verwaltungsbehörden, 4 von Gerichten, 17 von städtischen Behörden und 146 von Privaten veranlasst waren.

Es wurden u. A. untersucht: 3 Bier, 25 Butter (3 beanstandet), 6 Kakao und Chokolade, 7 Konfekt, 3 Konserven, 4 Essig, 2 Fleisch, 7 Gewürze (3), 11 Hefe (11), 3 Himbeersaft, 4 Honig (1), 21 Käse, 4 Kaffee (1), 254 Milch (15), 3 Margarine, 3 Oele, 23 Schweinefett (2), 8 Speisefette (2), 5 Spirituosen, 14 Suppenwürze, 2 Thee, 11 Wasser (2), 14 Wein (4), 54 Wurstwaaren (8), 2 Farben (1), 9 Petroleum (1), 3 Zinngegenstände.

Butter: 2 Proben waren talgig; eine enthielt 21,6% Wasser.

Gewürze: 3 Zimmtproben enthielten zu viel Asche, bezw. Sand.

Hefe: Die Gährkraft der untersuchten Proben, die sämmtlich mit Stärke versetzt waren, schwankte zwischen 25,7 und 65,7%.

Milch: Die Beanstandungen (5,9%) beziehen sich auf Entrahmung und Wässerung.

Schweinefett: Eine Probe enthielt Cottonöl.

Wurst: 1 Probe war mit Borsäure konservirt, 2 Proben waren mit Mehl oder Brod versetzt und 2 gefärbt.

Zinngegenstände: Die untersuchten Signalpfeifchen entsprachen den gesetzlichen Bestimmungen bezüglich des Bleigehaltes. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

72. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Aachen. 1900.

Die 72. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Aachen findet in den Tagen vom 17. bis 22. September 1900 statt.

Da den allgemeinen, anfangs Juni zur Versendung gelangenden Einladungen ein vorläufiges Programm der Versammlung beigefügt werden soll, so bitten die Abtheilungen Vorträge und Demonstrationen spätestens bis Ende April bei den Einführenden oder Schriftführern anzumelden.

Abtheilung für Nahrungsmittelchemie. Die Einführenden sind: Dr. Schridde und Kommerzienrath Hasenclever, die Schriftführer Dr. Kesselkaul und Dr. van Noenen.

Abtheilung für Agrikulturchemie, landwirthschaftliches Versuchswesen und landwirthschaftliche Gewerbe. Der Einführende ist Königlicher Landrath Pastor, der Schriftführer Meyer, Direktor der landwirthschaftlichen Schule zu Eschweiler.

Berichtigungen.

1. Auf S. 951 des Jahrganges 1899 muss es in der Zeile 20 von oben heissen:
   ... und rasch 3,0 ccm Natronlauge (160 g Natronhydrat im Liter) hinzugegeben, ...
2. Auf S. 89 des laufenden Jahrganges muss es in der Zeile 13 von oben anstatt $\frac{3,75}{6,92}$ heissen: „$\frac{37,5}{0,92}$“;
   ferner muss es daselbst in der Zeile 15 von unten anstatt „... nach dem obigen Verfahren heissen:
   ... nach dem folgenden Verfahren ...
3. Auf S. 122 des laufenden Jahrganges muss es in der Zeile 15 von oben anstatt „... 2,672 g Chlormagnesium ...“ heissen:
   „... 3,672 g Chlormagnesium, ...“

Schluss der Redaktion am 11. April 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. Mai. Heft 5.

Ueber eine falsche Zimmtrinde.

Von

Dr. K. Micko.

Mittheilung aus dem pharmakologischen Institute der k. k. Universität und der staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.

Bei der Revision einer Gewürzmühle, welche von Seiten der Grazer staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel erfolgte, fand ich grosse Vorräthe einer durch Mächtigkeit, Schwere und fast vollständiges Fehlen eines gewürzhaften Geschmackes auffälligen Rinde, die von dem Besitzer der Gewürzmühle als „Cassiarinde" bezeichnet wurde. Bei der Vermahlung des Zimmts wurde sie nebst anderen Zusätzen wie Zucker, Ocker und Getreideabfällen, bestehend vorwiegend aus Früchten und Samen von Ausreutern, demselben in ausgiebiger Weise zugesetzt.

Die eingehende mikroskopische Untersuchung dieser Rinde nahm ich im pharmakologischen Institute der hiesigen Universität vor und erstatte ich an dieser Stelle dem Vorstande dieses Institutes, Herrn Professor Moeller, für die freundliche Förderung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank.

Die vorliegende Rinde bildet rothbraune, 20—25 cm lange, bis 5 mm dicke, schwere, gewöhnlich einfache, bei dünneren Rindenstücken mehrfach eingerollte Röhren. Doppelröhren kommen selten vor. Die Oberfläche der offenbar geschälten Rinde ist ziemlich glatt. Ein grauer Korkbelag findet sich stellenweise und spärlich an dünneren Rindenstücken vor. Die dickeren Rindenröhren sind ausgezeichnet durch ein auffallend hohes Gewicht und eine grosse Härte. Sie sind fast hornig, brechen schwer, jedenfalls schwieriger als eine echte Cassiarinde. Die Bruchfläche ist nicht faserig, sondern nur rauh. Die Innenfläche der Rinde ist glatt, ohne Holzsplitter und von schmutzig zimmtbrauner Farbe. Der Geruch ist schwach und nicht ganz rein zimmtartig und fehlt den dicken Stücken fast vollständig. Der Geschmack ist dem Geruch entsprechend, ausserdem durchaus nicht süsslich, wie es bei den echten Zimmtarten der Fall ist, und auffällig stark schleimig. In Wasser eingeweicht, quillt die Rinde mächtig an und umgiebt sich mit einem dicken gallertartigen Schleim.

Der Querschnitt einer noch mit Kork belegten Rindenpartie (Fig. 16) zeigt im äusseren Theile der Rinde deutlich einen hellen Ring, welcher der Steinzellenschicht entspricht. Die mächtig entwickelte Innenrinde hat, makroskopisch betrachtet, eine gleichmässige Beschaffenheit; nur die zahlreichen Markstrahlen

treten als feine helle Streifen hervor. An der Innenfläche ist eine dunkle Zone bemerkbar. Mikroskopisch untersucht bildet der Kork (Fig. 17), welcher anscheinend epidermoidalen Ursprungs ist, eine höchstens 10 Zellen breite Schicht, deren äusserste Reihe aus nach aussen stark verdickten, meist mit Phlobaphenmassen erfüllten Zellen besteht. Die nachfolgenden Korkzellen sind dünnwandig und führen zum Theile einen braunen Inhalt. In den tieferen Schichten erscheinen sie, indem sich ihre Wände gleichmässig verdicken, in Steinkork umgewandelt.

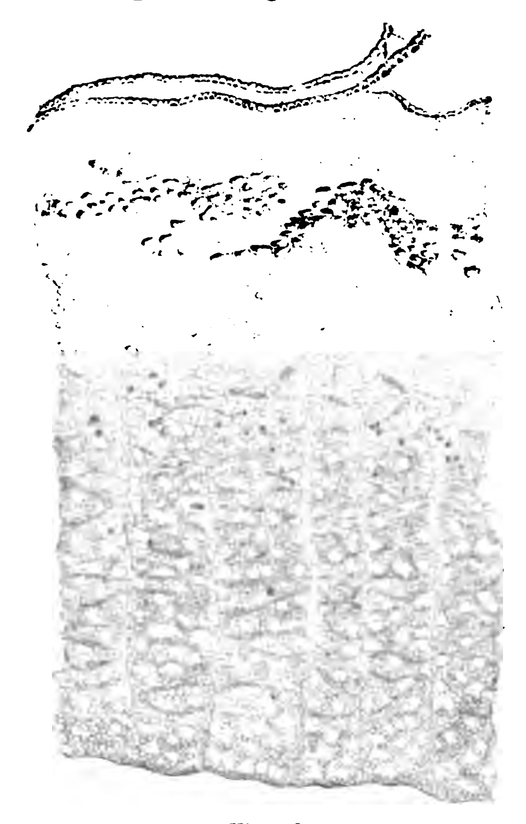


Fig. 16.
Querschnitt eines noch mit Kork belegten Rindentheiles. Vergr. 1 : 50.

Es folgt dann abermals eine Reihe von Zellen, deren Wände in derselben Weise, nur in etwas mässigerem Grade nach aussen verdickt sind, wie die schon beschriebene äusserste Zellreihe der Korkschicht. Die auf diese Art nach aussen und innen begrenzte Korkschicht ist flachen Borkenschuppen ähnlich, ohne dass sie als Borkenschuppe aufgefasst werden kann. Mit der Zeit wird sie auch abgestossen (Fig. 16). Das Periderm dieser Rinde hat eine gewisse Aehnlichkeit mit dem geschichteten Periderm eines falschen Nelkenzimmtes, welchen Moeller in seiner „Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche“ beschrieben hat, jedoch mit dem Unterschiede, dass in unserem Falle nur eine solche Schicht nachzuweisen ist und die zwischen den Lamellen

gelegenen Korkzellen nicht nach innen sklerosiren. Im Uebrigen sei bemerkt, dass auch bei echter Zimmtrinde eine derartige Verdickung der Korkzellen und zwar in einer Reihe vorkommt, wie dies aus den Abbildungen der Querschnitte im Lehrbuche der Pharmakognosie von Moeller und im anatomischen Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde von Tschirch und Österle ersichtlich ist.

An die Korkschicht schliesst sich ein dünnes Pheloderma an, welches in die primäre Rinde übergeht. In der primären Rinde beginnt die einseitige Sklerosirung des Parenchyms, indem sich die Zellwände nach innen zu, oft hufeisenförmig, verdicken, in ihrer Grösse sich jedoch von den übrigen Parenchymzellen nicht wesentlich unterscheiden. Zu einer Steinzellenbildung, welche eine bedeutende Vergrösserung der Zelle zur Folge hätte, kommt es noch nicht.

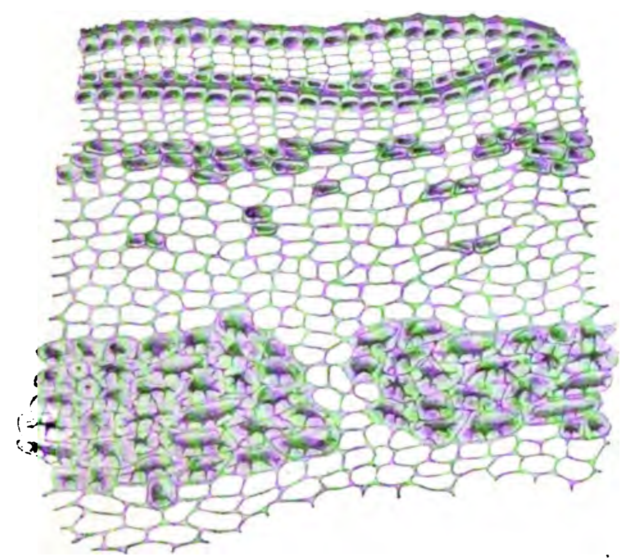


Fig. 17.
Querschnitt durch die Aussen- und Mittelrinde. Vergr. 1:160.

Erst in einer Tiefe von 10—15 Zellenreihen befindet sich ein Steinzellenring, der aber keine scharf abgegrenzte Platte bildet, es stehen vielmehr die Steinzellennester durch das Rindenparenchym mit einander in Verbindung und stellen eigentlich nur eine Häufung von Steinzellen dar. Aus dem Umstande, dass die Steinzellen seltener isodiametrische Formen zeigen, wie beim echten Zimmt, sondern meist stark tangential gestreckt sind, kann man schliessen, dass die Sklerosirung bei dieser Rinde in einem späterem Stadium der Entwickelung beginnt. Primäre Faserbündel sucht man vergebens; nur ganz vereinzelt findet man eine isolirte Bastfaser oder höchstens drei bis vier Bastfasern nebeneinander zwischen den Steinzellen eingeklemmt gelagert. Es muss dahin gestellt bleiben, ob primäre Bündel überhaupt fehlen, oder ob dieselben in Folge des Dickenwachsthums der offenbar älteren Stämme auseinander gedrängt wurden. Die Innenrinde (Fig. 18 und 19) ist mächtig entwickelt und durch die

Farblosigkeit des parenchymatischen Gewebes im Vergleiche zu echtem Zimmt, sowie durch die zahlreichen Schleimzellen, welche dem Querschnitte ein gewisses schwammiges Aussehen verleihen, auffällig. Oelzellen finden sich in der Innenrinde nur zerstreut und nicht zahlreich vor und führen eine blassgelbliche Masse als Inhalt. Sie haben die Gestalt und Grösse der Schleimzellen. Die Bastfasern bilden wie beim echten Zimmt in der Innenrinde keine Bündel, sondern sind zumeist einzeln isolirt. Am Querschnitt erscheinen sie etwas tangential gestreckt, abgerundet viereckig und bis auf ein spaltenförmiges Lumen verholzt.

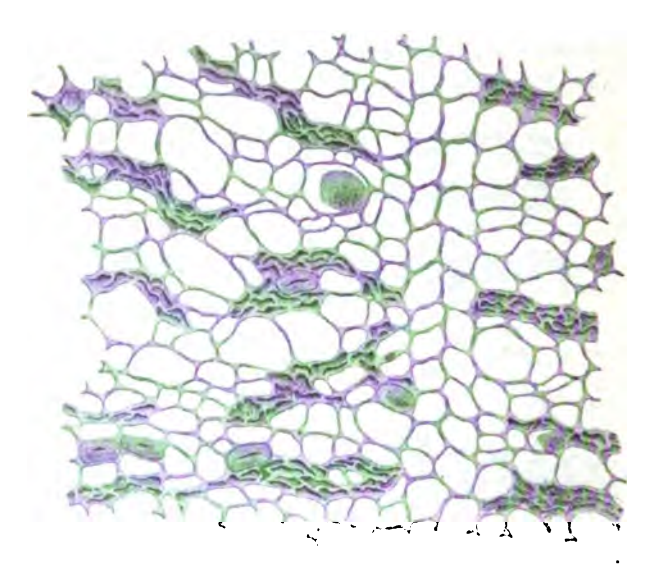


Fig. 18.
Querschnitt durch die Innenrinde. Vergr. 1 : 250.

Die Siebröhrenstränge, welche sich zwischen den Markstrahlen in tangentialer Richtung hinziehen, sind oblitterirt. Die zahlreichen Markstrahlen sind zwei Zellen breit und zählen nur gegen den Steinzellenring drei bis vier Zellen an Breite; sie gehen aber rasch in die zweizeilige Form über. Zur Steinzellenbildung in der Innenrinde kommt es selbst bei den dicksten untersuchten Rindenstücken nicht und es fehlen derselben in Folge dessen auch die Porenzellen nach Pfister[1]). Es konnten allerdings zerstreute, fast kreisrunde Zellen von der Querschnittsgrösse einer Bastfaser beobachtet werden, welche gleichmässig, jedoch nur schwach verdickt erscheinen. Sie haben nur spärliche und feine Poren und sehen dem Umkreise beziehungsweise der primären Verdickung von herausgefallenen Bastfasern nicht unähnlich, können aber mit dieser nicht verwechselt werden, da sie als Inhalt Stärkekörnchen führen. Die typische Form der Porenzellen Pfister's mit grossen auffälligen Poren zeigen sie nicht.

[1]) Zur Kenntnis der Zimmtrinden. Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894. 1, 6—13 und 25—29.

Von den Inhaltsstoffen dieser Rinde ist vor allem die Stärke (Fig. 20) zu erwähnen, welche sowohl das Parenchym der Mittel- als auch der sekundären Rinde, ferner die Markstrahlzellen und die meisten Steinzellen erfüllt. Sie hat den Typus der Stärke des echten Zimmtes. Die isolirten Körnchen sind im Allgemeinen etwas kleiner und messen 2—20 μ. Als Begleiter der Stärke erscheint Calciumoxalat und zwar in Prismen (Fig. 20), welche insbesondere die Markstrahlzellen neben Stärke dicht erfüllen.

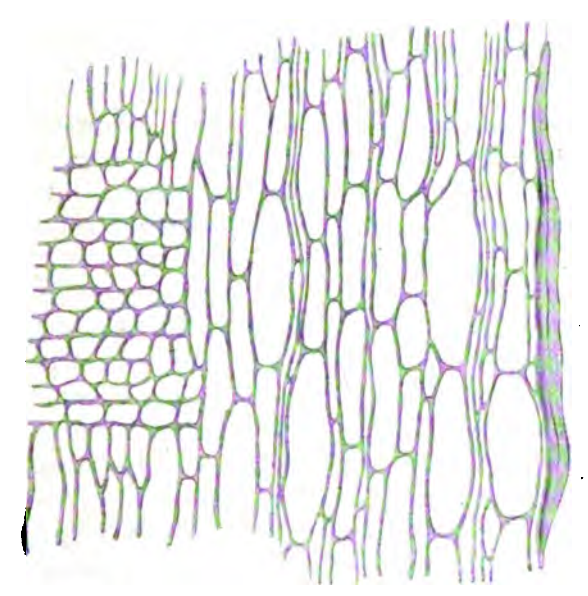
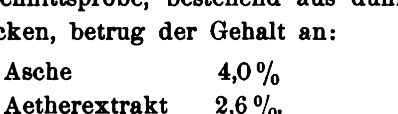


Fig. 19.
Radialer Längsschnitt durch die Innenrinde. Vergr. 1 : 250.

Der hohe Gehalt dieser Rinde an Schleim, welcher fast ausschliesslich im sekundären Theile derselben vorkommt, ist wie schon erwähnt, sehr auffällig. Wird das Rindenpulver mit Wasser übergossen, so entsteht nach kurzer Zeit eine förmliche Gallerte. Dieses Verhalten entspricht auch der grossen Menge Schleimzellen in der Innenrinde. Oelzellen sind in der primären Rinde nur sehr spärlich vertreten. Häufiger, wenn auch nicht in grosser Zahl, begegnet man ihnen in der sekundären Rinde. In einer gepulverten Durchschnittsprobe, bestehend aus dünneren und dickeren Rindenstücken, betrug der Gehalt an:



Fig. 20.
Stärkekörner und Calciumoxalat-Prismen.
Vergr. 1 : 350.



Asche	4,0 %
Aetherextrakt	2,6 %.

Der letztere hatte nur einen sehr schwach aromatischen Geruch, welcher übrigens nach dem Trocknen bei 80° C. fast vollständig verschwand.

Zur Prüfung auf Zucker extrahirte ich 10 g desselben Rindenpulvers mit warmem 80%-igem Alkohol. Die abgekühlten und filtrirten alkoholischen Aus-

züge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Alkohols einen stark gerbstoffhaltigen Rückstand, der mit Wasser angerührt und in einen Messkolben von 100 ccm gespült wurde. Als Klärmittel diente Bleiessig. Die Polarisation der filtrirten Lösung betrug im 200 mm Rohr (Halbschattenapparat von Laurent):

Vor der Inversion — 0° 8′
Nach der Inversion — 0° 11′.

Der durch Reduktion Fehling'scher Lösung bestimmte auf Invertzucker berechnete Zuckergehalt betrug:

Vor der Inversion 1,87%
Nach der Inversion 2,04%.

Es ergiebt sich zwischen den beiden Zahlen somit kein wesentlicher Unterschied.

E. Spaeth[1]) untersuchte die handelsüblichen Zimmtrinden auf Zucker und fand im Ceylonzimmt durchschnittlich 1,2% Zucker auf Invertzucker berechnet, während der chinesische Zimmt nur 0,24% Zucker und die Holzkassie noch weniger enthielt.

Darnach ist der Zuckergehalt der vorliegenden Rinde ein wesentlich höherer als bei den letztgenannten Zimmtrinden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass Zimmtrindenpulver von grösserem Schleimgehalt behufs Zuckerbestimmung mit Alkohol zu extrahiren sind, da beim Uebergiessen eines solchen Zimmtpulvers mit Wasser der in Form einer Gallerte heraustretende Schleim die Genauigkeit der Zuckerbestimmung beeinträchtigen kann. Die beschriebene Rinde enthält einen Schleim von sehr grossem Quellungsvermögen. Der Schleim löst sich in kaltem Wasser nur schwer und unvollständig auf und bleibt vielmehr als Gallerte am Boden des Gefässes von der wässerigen Flüssigkeit überschichtet liegen. Beim Kochen mit Wasser geht er allerdings in Lösung, mit ihm aber auch theilweise die Stärke, welche in der Rinde in ziemlich grosser Menge enthalten ist. Zur Extraktion des Schleims aus der Rinde und Trennung desselben von der Stärke, wendete ich folgendes Verfahren an:

10 g fein gepulverter Rinde wurden mit 200 ccm Wasser angerührt, das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen und nach dieser Zeit zwei Stunden auf 40—50° C. erhitzt. Die mit ca. 250 ccm Glycerin vermischte Gallerte wurde nach 24-stündigem Stehen mit Wasser nach und nach verdünnt und abermals zwei Stunden auf 40—50° C. im Wasserbade erwärmt. Auf diese Weise konnte der grösste Theil des Schleimes aus der Rinde extrahirt und in Lösung gebracht werden, welche sich auch nach weiterer entsprechender Verdünnung filtriren liess. Nach Eindampfen der wässerigen filtrirten glycerinhaltigen Schleimlösung gab der syrupdicke Rückstand mit Jodjodkalium keine Blaufärbung. Er enthielt somit keine Stärke. Beim Vermischen desselben mit Alkohol ging das Glycerin langsam in Lösung und nach längerem Stehen unter zeitweisem Umrühren schied sich der Schleim in Form von Flocken ab, welche auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol behufs Entfernung des Glycerins

[1]) Ueber Verfälschungen von Zimmt und Macis mit Zucker. — Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, **3**, 201—296.

gut ausgewaschen wurden. Der durch Trocknen von Alkohol befreite „Rohschleim“ wog 0,45 g, er betrug mithin 4,5% der Rinde. Derselbe quoll mit Wasser übergossen langsam an und reducirte Fehling'sche Lösung in nur sehr geringem Maasse. Mit 10%-iger Salzsäure 3 Stunden im Wasserbade erhitzt entstand eine Lösung ohne schleimige Beschaffenheit, welche nach vorherigem Neutralisiren mit Fehling'scher Lösung erhitzt reichlich Kupferoxydul abschied. Dieser Schleim giebt also bei der Behandlung mit Säuren reducirende Zuckerstoffe. Salpetersäure löste den Rohschleim beim vorsichtigen Erwärmen fast vollständig auf und selbst nach mehrtägigem Stehen der Lösung konnte keine Abscheidung beobachtet werden. Es scheint, dass sich bei der Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure aus diesem Rindenschleim bildet. Der Mangel an weiterem Material verhinderte mich, eine eingehendere Untersuchung der Inhaltstoffe dieser Rinde vorzunehmen.

Wenn man nun die allgemeine anatomische Charakteristik der eben beschriebenen Rinde übersieht, lässt sich schliessen, dass dieselbe vor Allem mit dem anatomischen Bau der Rinden von Laurineen[1]) übereinstimmt und dass sie den echten Zimmtrinden sehr nahe kommt und höchst wahrscheinlich von einer Cinnamomum-Art stammt, deren Rinde aber kein brauchbares Zimmtgewürz giebt. Dieselbe ist zwar eine Zimmtrinde, aber kein Gewürz, sowie es bekanntlich auch Macissorten giebt, welche nicht aromatisch sind.

Pfister[2]) hat auf Grund eingehender Studien über die Anatomie der Zimmtrinden eine Systematik der handelsüblichen Zimmtrinden entworfen. Er wählte die Form der Oxalatkrystalle als wichtiges Unterscheidungsmerkmal der Zimmtrinden, je nachdem das Oxalat in den Rinden in Nadeln oder Prismen vorkommt. Unsere Rinde wäre demnach zu den prismenführenden Zimmtrinden zu zählen. Von diesen unterscheidet Pfister Cassia Burmanni[3]) und Cassia Tamala[4]). Aber weder mit der einen noch mit der anderen Rinde stimmt die vorliegende im anatomischen Bau überein. Sie lässt sich schon durch das Äussere, das Fehlen eines gewürzhaften Geschmackes und durch die mikroskopische Untersuchung eines Querschnittes von den anderen Zimmtrinden unterscheiden. Das Pulver dieser Rinde ist ebenso wie die ganze Rinde bezüglich des Geschmackes zum Unterschiede von echtem Zimmt auffällig und giebt, wie erwähnt, mit Wasser angerührt eine Gallerte. Die letztere Eigenschaft ist jedoch noch nicht zu ihrer Identificirung maassgebend, weil es auch gewürzhafte stärker schleimhaltige Zimmtrinden giebt. Da die Rindenstücke meistens bis zum Sklerenchymring sorgfältig abgeschält sind, kommen die ausserhalb desselben gelegenen Gewebstheile bei der mikroskopischen Untersuchung viel weniger in Betracht. Die Stärke, die Bastfasern und selbst die

---

[1]) Moeller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

[2]) Zur Kenntnis der Zimmtrinden. Forschungsberichte über Lebensmittel 1894, **1**, 6—13 u. 25—29.

[3]) Siehe auch Vogl, Kommentar der öster. Pharmakopoe. Wien 1892.

[4]) Daselbst. — Moeller, Anatomie der Baumrinden. Berlin 1882.

Steinzellen sind hier keine sicheren Anhaltspunkte zur Unterscheidung von echten Zimmtrinden. Die Steinzellen und Stärkekörner sind indessen im Allgemeinen im mikroskopischen Bilde weniger zahlreich vorhanden, als es beim echten Zimmt der Fall ist. Das Vorhandensein von Oxalatprismen gestattet diese Rinde in eine bestimmte Gruppe von Zimmtrinden einzureihen. Da einerseits primäre Faserbündel fehlen, andererseits in der sekundären Rinde die Steinzellen nicht vorhanden sind, so findet man viel seltener als beim echten Zimmt Bastfasern, denen sklerosirte Elemente angelagert sind. Auffälliger sind die gröberen mikroskopischen Fragmente der Innenrinde, denen im Vergleich zu echtem Zimmt eine grössere Dünnwandigkeit und geringere Färbung des Parenchyms zukommt, welche nach Behandlung des ursprünglichen Rindenpulvers mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge noch mehr zum Ausdrucke kommt. Die grosslumigen Schleimzellen erscheinen in solchen Fragmenten oft in Reihen angeordnet (Fig. 19). Porenzellen, wie schon erwähnt, fehlen dieser Rinde.

Viel schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn Gemische dieser Rinde mit echten Zimmtrinden vorliegen, da die aufgezählten Merkmale mit denen von manchen echten Zimmtrinden vielfach zusammenfallen. Diese Merkmale der beschriebenen Rinde sind zu wenig charakteristisch, um in jedem Falle die Beimischung derselben zu echtem Zimmt in Pulver mit Sicherheit feststellen zu können. Dass sie aber dennoch von Werth sind, ergiebt die Thatsache, dass ich aus der Untersuchung des fraglichen Zimmtpulvers die fremdartige Beimischung erkannte. Dieser Umstand nebst noch anderen Gründen veranlassten die hiesige Untersuchungsanstalt, an der Ursprungsstelle eine Nachforschung vornehmen zu lassen, die zum Funde dieser Rinde führte.

Allgemeiner Gang zur Untersuchung der Kautschukwaaren.

Von

Octave Chéneau in Paris.

Ausser ganz oder theilweise vulkanisirtem Gummi, dem Vulkanisirungsschwefel, der sich theils frei, theils an organische Substanzen gebunden vorfindet, und Farbstoffen, wie Ocker, Ultramarin und Zinnober, können die Kautschukwaaren Fremdkörper enthalten, die entweder dazu bestimmt sind, ihnen gewisse Eigenschaften für ihre besondere Verwendung zu verleihen, oder um ihren Preis — meist auf Kosten ihrer Güte — herabzusetzen. Solche Körper, denen man zumeist begegnet, sind: Kalk, Kreide, Zinkoxyd, Gyps, Schwerspath, Talk, Kaolin, Bleiglätte, Mennige, Bleiweiss, Kartoffelmehl, aufgearbeiteter und wiederbenutzter Kautschuk, künstliche Ersatzmittel — sogenannte Faktis —, oder trocknende, durch längeres Kochen mit Oxydationsmitteln, oder durch Behandeln mit Chlorschwefel verdickte Oele; kleine Mengen unverseifbare Oele — Mineral- oder Harzöle — begleiten gewisse Sorten Kunstprodukte und die meisten aufgearbeiteten alten Kautschuke, um deren Erweichung und das Zusammenkneten zu erleichtern; seltener findet man geraspelten Kork, Leder, Pflanzenfasern, Asbest, Graphit oder Pech.

Die Hartkautschuke können mit Asphalt, Harz oder Ozokerit vermischt sein.

Es empfiehlt sich, die Muster verschiedenen physikalischen Proben zu unterwerfen, wie Zug, Druck, Wirkung fetter Oele und besonders der Einwirkung trockener Hitze bei 135° und des Wassers bei 170°, wie solche von C. A. Lobry de Bruyn und F. H. van Leent[1]) angegeben wurden; derartige Vorversuche ergeben oft verwendbare Anhaltspunkte.

Die chemische Untersuchung der Kautschukwaaren gestaltet sich, in Folge der grossen Zahl von Fremdkörpern, die dem Gummi beigemischt sein können, ziemlich verwickelt; die Analyse ergiebt meist nur annähernde Werthe, da sich die verschiedenen Bestandtheile der untersuchten Mischung nur sehr schwer in sicherer Weise und ohne Veränderung trennen lassen. Der Chemiker soll aus den Untersuchungsergebnissen die erforderlichen Schlüsse für die Beurtheilung ziehen und sich nicht mit den nackten Zahlen zufrieden geben, die bei der Untersuchung erhalten wurden.

Ich habe versucht nach folgendem allgemeinen Gange, der wohl in vielen Fällen vereinfacht werden kann, die grösste Zahl der Fremdkörper zusammenzufassen.

Uebersicht.

I. Feststellung der Einheitlichkeit. Specifisches Gewicht. Asche. Qualitative Analyse der Mineralstoffe.

II. Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol. Harzkörper.

III. Bestimmung des Gesammtschwefels und der Mineralstoffe.

IV. Behandlung mit verdünnter Essigsäure unter Zuckerzusatz.

- In Lösung gehen Kalk- und Blei aus Karbonaten, Mennige etc.
- Der Rückstand dient zur
  - Bestimmung des Schwefels
  - Behandlung mit alkoholischer Natronlauge
    - In Lösung gehen: Faktis, freier oder mit Faktis verbundener Schwefel, Harze etc.
    - Der Rückstand wird mit Aceton behandelt
      - In Lösung gehen unverseifbare Oele
      - Der Rückstand wird in der Kälte mit Nitrobenzol behandelt
        - In Lösung gehen: Asphalt und unvulkanisirtes Gummi
        - Der Rückstand wird mit Petroläther behandelt
          - In Lösung gehen: Paraffin und unvulkanisirter Gummi
          - Der Rückstand dient zur
            - Bestimmung d. Schwefels
            - Behandlung mit Nitrobenzol in der Siedehitze
              - Die Lösung enthält Gummi
              - Der Rückstand dient zur Bestimmung
                a) der in Essigsäure unlöslichen Mineralstoffe;
                b) der Fasern (Leder etc.);
                c) des an Mineralstoffe gebundenen Schwefels.

V. Bestimmung verschiedener Substanzen. Kohlensäure, Quecksilber etc.

---

[1]) Chem. Ztg. 1894, 18, 309.

I. Feststellung der Einheitlichkeit.

Man prüft die Einheitlichkeit einer Waare durch Herausgreifen mehrerer Proben, deren specifisches Gewicht und Aschengehalt man bestimmt: die Ergebnisse sollen möglichst übereinstimmen.

Specifisches Gewicht. Bei genügend grossen Proben kann man dasselbe nach dem hydrostatischen Verfahren bestimmen; bei kleinen Bruchstücken benutzt man die Schwimmprobe in mehr oder weniger verdünntem Alkohol, oder man verwendet ein Pyknometer, wobei entweder durch Auskochen mit Wasser, oder durch Stehenlassen im Vakuum die Luftblasen zu entfernen sind. Manche Verwaltungen fordern ein specifisches Gewicht von 0,919—0,956; ohne besonderen Werth auf diese Bestimmung zu legen, kann man annehmen, dass ein erhöhtes specifisches Gewicht einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Mineralbestandtheilen verräth. Die Aschenbestimmung giebt für die Beurtheilung der Einheitlichkeit bessere Anhaltspunkte als die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, vorausgesetzt, dass keine flüchtigen Aschenbestandtheile, wie Zinnober, zugegen sind.

Asche. Man giebt eine bestimmte Gewichtsmenge Kautschuk in einen weiten bedeckten Porzellantiegel, erhitzt gelinde und entzündet die entweichenden brennbaren Gase; nach dem Verlöschen der Flamme vollendet man die Veraschung unter Luftzutritt bei möglichst niedriger Temperatur und wägt den Rückstand. Bei aschenarmen Kautschuken, oder solchen, die Talk, Kaolin oder Schwerspath enthalten, ergiebt die Aschenbestimmung direkt die Menge der Mineralstoffe; anders ist es beim Vorhandensein flüchtiger, oder durch die Gegenwart reducirender Körper beim Veraschen veränderter Substanzen — Blei- und Quecksilberverbindungen. Im Allgemeinen muss bei erhöhtem specifischem Gewicht und reichlich vorhandener Asche eine vollständige quantitative Analyse der Mineralstoffe ausgeführt werden.

Man verkohlt einfach eine besondere Probe unter Vermeidung der Veraschung, bis kein entzündbares Gas mehr entweicht, und bestimmt im Rückstand qualitativ die Mineralsubstanzen; im unverbrannten ursprünglichem Kautschuk bestimmt man gemeinsam die in verdünnter, mit Zucker versetzter Essigsäure löslichen, ferner die darin unlöslichen Körper und, getrennt, Kohlensäure, Quecksilber und die verschiedenen Elemente.

II. Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol.

Man erschöpft eine bestimmte Menge Kautschuk mit kaltem oder heissem Alkohol, filtrirt nach dem Erkalten und verdampft das Lösungsmittel. Man entfernt so das Pech, die Harzkörper und einen Theil des Asphaltes. Jede Probe, die ein 2% überschreitendes alkoholisches Extrakt liefert, kann als mit fremden organischen Stoffen versetzt, oder als geringwerthige Waare angesehen werden. Diese vorläufige Probe wird durch das Aufsuchen verseifbarer Substanzen — Asphalt u. s. w. — ergänzt.

III. Bestimmung des Gesammtschwefels.

Das rascheste und brauchbarste Verfahren hierzu ist das von R. Henriques[1]) empfohlene: Man trägt 1 g fein zerschnittenen Kautschuk allmählich in 20 ccm heisse reine Salpetersäure ein, verdampft zur Syrupdicke, wenn die Einwirkung beendet ist, fügt dann nochmals 10 ccm Salpetersäure hinzu, verdampft wieder zum Syrup, mischt diesen mit einem feingepulverten Gemenge aus 5 Theilen Natriumkarbonat und 3 Theilen Kaliumnitrat, trocknet die Masse im Wasserbade völlig ein, bringt sie dann in einen Platintiegel unter Ausspülen der Schale mit dem Salzgemisch, das man zum Bedecken der im Platintiegel befindlichen Masse benutzt — im Ganzen etwa 5 g der Salzmischung — und erhitzt den bedeckten Tiegel allmählich bis zum Schmelzen des Inhaltes; dann lässt man erkalten, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und filtrirt. Die Hauptmenge der Schwermetalle bleibt als Oxyd oder Karbonat auf dem Filter, der Gesammtschwefel geht als Sulfat ins Filtrat; vorkommenden Falles auch Kieselsäure und Chrom.

Man kann nach diesem Verfahren gewisse mineralische Elemente zugleich mit dem Schwefel bestimmen. Man findet auf diese Weise den Gesammtschwefel d. h. den freien sowie den an organische und Mineralsubstanzen gebundenen Schwefel.

Zur Bestimmung des Schwefels in aschenarmen Kautschuken habe ich mich mit Vortheil der Mahler'schen Bombe bedient. In diesem Falle bringt man ungefähr 50 ccm Wasser in die Bombe, beschickt den Platintiegel mit 1—2 g Kautschuk, schraubt den Deckel auf, lässt Sauerstoff unter 5—10 Atmosphären Druck eintreten und bewirkt die Entzündung des Kautschuks durch einen den Kautschuk berührenden, durch den elektrischen Strom glühend gemachten feinen Platindraht; von der stattgehabten Verbrennung überzeugt man sich durch Auflegen der Hand auf die Bombe, die sich dabei erhitzt. Nach einigen Minuten schüttelt man die Bombe, damit das Wasser die entstandene Schwefelsäure völlig aufnimmt, entleert sie, spült sie mit Wasser aus, das man der ersten Flüssigkeit zufügt und fällt die Schwefelsäure als Baryumsulfat. Das Verfahren ist rasch ausführbar und ergiebt mit hinreichender Genauigkeit den Gehalt an freiem und an organische Stoffe gebundenem Schwefel aschenarmer Kautschuke.

IV. Bestimmung der in verdünnter Essigsäure löslichen Bestandtheile.

Eine bestimmte Gewichtsmenge kleingeschnittenen Kautschuks wird in der Wärme mit verdünnter Essigsäure behandelt, die mit Zucker versetzt ist, um die Mennige zu lösen; Kartoffelmehl, Kalk, Kreide, Bleiweiss, Mennige, Zinkoxyd und die Alkalien gehen in Lösung. Wenn die Probe mit Ultramarin gefärbt war, wird die blaue Farbe zerstört, ein Theil des Ultramarinschwefels

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, 802—840; diese Zeitschrift 1900, 8, 210.

entweicht in Form von Schwefelverbindungen, ein Theil bleibt in der Flüssigkeit suspendirt und geht beim Filtriren durchs Filter. Die Menge in Essigsäure löslicher Verbindungen, die hierbei im Kautschuk zurückbleiben, ist nur gering und kann vernachlässigt werden. Man giesst auf ein gewogenes Filter ab, kocht den Rückstand zwei- oder dreimal mit Wasser aus, das man durch das Filter giesst, bringt dann den Rückstand aufs Filter, wäscht ihn mit Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirt, trocknet bei 105° und wägt. Die essigsaure Lösung kann zur Bestimmung von Kalk, Blei, Magnesia, Zink, Alkalien u. s. w. dienen. Diese Behandlungsweise gestattet die Form zu bestimmen, in der sich die Mineralsubstanzen finden.

1. Bestimmung des Schwefels. Wenn die Behandlung mit Essigsäure ein Entweichen von Schwefelwasserstoff hervorruft, aber nur in diesem Falle, bestimmt man den Schwefel in einem aliquoten Theile des Rückstandes; aus der Differenz vom Gesammtschwefel erhält man den Ultramarinschwefel und den Schwefel in Form von durch verdünnte Essigsäure angreifbaren Verbindungen.

2. Behandlung mit alkoholischer Natronlauge. Eine mit verdünnter und mit Zucker versetzter Essigsäure behandelte und ausgewaschene Probe wird zwei bis drei Stunden lang mit einer Normalnatronlösung in 95%-igem Alkohol am Rückflusskühler gekocht; dann destillirt man das Lösungsmittel ab, nimmt mit siedendem Wasser auf und giesst auf ein gewogenes Filter ab; den Rückstand behandelt man zur Vorsicht aufs Neue eine bis zwei Stunden mit alkoholischer Natronlauge, verjagt den Alkohol, wäscht zwei- oder dreimal mit siedendem Wasser, das durch das Filter abgegossen wird, aus, behandelt dann mit Wasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, bringt den Rückstand aufs Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, trocknet bei 105° und wägt. Der hierbei erhaltene Gewichtsverlust ergiebt die Faktis, freien und an letztere gebundenen Schwefel, die natürlichen Harzbestandtheile des Gummis und die zugesetzten Harzkörper, Pech, Harz u. s. w. Nach R. Henriques[1]), der die in vorstehender Weise abgeänderte Behandlung mit alkoholischer Natronlauge empfohlen hat, verlieren reine Kautschuke hierbei 0,9 bis 3,5, im Mittel 2,5%; nach Terry[2]) und nach Lobry de Bruyn[3]) ist der Gewichtsverlust gewisser so behandelter Kautschuke sehr schwankend und kann bis 40% steigen. Die geschätztesten Sorten enthalten wenig Harzsubstanzen und erleiden in Folge dessen einen geringen Gewichtsverlust; man kann, ohne den löslichen Theil im Wesentlichen als Verfälschung zu betrachten, Kautschuke, welche bei dieser Behandlung mehr als 8—10% an Gewicht verlieren als geringwerthige Sorten ansehen.

a) Behandlung mit Aceton. Eine Probe, an der die vorstehenden Behandlungen ausgeführt sind, wird mit Aceton erschöpft, bis sich das Lösungs-

[1]) Chem. Ztg. 1894, 18, 411 und 442.
[2]) Journ. Soc. chem. Ind. 1889, 8, 173—175 und 1892, 11, 970—974.
[3]) Chem.-Ztg. 1894, 18, 329.

mittel nicht mehr färbt; dann destillirt man das Aceton ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, filtrirt, dampft ab, trocknet bei 100° und wägt. Man erhält so die unverseifbaren Oele (Mineral- oder Harzöle) gemischt mit Asphalt, wenn die Probe solchen enthält.

b) Behandlung mit Nitrobenzol in der Kälte. Den mit Aceton erschöpften Rückstand digerirt man nach dem Verfahren von R. Henriques ungefähr eine Stunde lang mit kaltem Nitrobenzol, wobei 30 ccm davon auf 1 g Substanz anzuwenden sind; man filtrirt unter Auspressen des Gummis mit einem Pistill, wäscht mit Nitrobenzol nach, kocht darauf mit Wasser aus, um die letzten Spuren Nitrobenzol zu entfernen, filtrirt, trocknet und wägt. Unvulkanisirter Gummi verliert dabei 1—2%, vulkanisirter bis 4%, im Mittel 3%; bei Hartgummi ist der Gewichtsverlust ein wenig geringer. Der noch vorhandene Asphalt geht hierbei völlig in Lösung, sowohl wenn man es mit natürlichem als auch mit künstlich aus Theer hergestelltem Asphalt zu thun hat.

c) Behandlung mit Petroläther. Der Rückstand der vorigen Operation wird mit Petroläther, niedrigsiedendem Benzin oder Chloroform erschöpft, um Paraffin und unvulkanisirtes Gummi zu entfernen; letzteres ist schon zum Theil durch kaltes Nitrobenzol ausgezogen worden, falls es in beträchtlicher Menge zugegen war.

α) Schwefelbestimmung. In einem aliquoten Theile des vorigen Rückstandes ist der Schwefel zu bestimmen. Aus der Differenz mit der unter IV, 1 angegebenen Schwefelbestimmung erhält man die Menge des freien, sowie des an Faktis und Asphalt gebundenen Schwefels. Nach Helm enthalten die Asphalte 8—11% an organische Substanz und 0,36—0,4% an Basen gebundenen Schwefel.

β) Behandlung mit Nitrobenzol in der Hitze. Ein aliquoter Theil des nach c) erhaltenen Rückstandes, oder eine mit verdünnter und mit Zucker versetzter Essigsäure behandelte Probe wird ungefähr eine Stunde lang mit einer Mischung von Chloroform und Nitrobenzol am Rückflusskühler gekocht; nach C. O. Weber[1]) verwendet man 3 ccm Chloroform und 50 ccm Nitrobenzol auf 3 g Gummi; nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Aether hinzu, filtrirt, wäscht auf dem Filter mit Benzin und Aether aus, trocknet und wägt den unlöslichen Rückstand. Bei Hartkautschuken und bei stark beschwerten Kautschuken kommt es manchmal vor, dass sich das Gummi nur sehr schwer löst und dass die Filtration Schwierigkeiten macht; in diesem Falle behandelt man mehrere Proben getrennt, entfernt den grösseren Theil der Gummilösung nach dem Absetzen durch Abgiessen und verwendet den noch etwas Gummi enthaltenden Rückstand zu den unten beschriebenen Bestimmungen.

β[1]) Fremde Substanzen. Der nach β) erhaltene Rückstand enthält die in verdünnter Essigsäure unlöslichen Mineralstoffe: Talk, Kaolin, Ocker, Schwerspath, Goldschwefel, Zinnober, Bleisulfid, Bleisulfat, die beim Vulkanisiren zugesetzt oder gebildet worden sind, selten Graphit, geraspeltes Leder oder Kork

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 313—315; diese Zeitschrift 1898, 1, 726.

Pflanzenfasern u. s. w. In aliquoten Theilen des gleichen Rückstandes nimmt man eine mikroskopische Untersuchung vor, um Fasern aufzusuchen, eine Stickstoffbestimmung, um Leder zu erkennen sowie eine Behandlung mit Salpetersäure durch Abdampfen des Rückstandes zur Trockene und Veraschen, um die Mineralstoffe gemeinsam zu erhalten, wobei zu berücksichtigen ist, dass etwa vorhandenes Blei- und Antimonsulfid in Bleisulfat, bezw. Antimontetroxyd verwandelt und Zinnober verflüchtigt wird.

β^2) Schwefelbestimmung. Eine Schwefelbestimmung in dem nach β) erhaltenen Rückstand ergiebt aus der Differenz mit der Bestimmung nach α) den Gehalt an Schwefel, der an Kautschuk gebunden war, sowie direkt denjenigen, der an Mineralstoffe gebunden war; man kann gleichzeitig wie nach IV. gewisse Mineralsubstanzen bestimmen.

V. Verschiedene Bestimmungen.

Kohlensäure. Die beschwerten Kautschuke enthalten oft Karbonate und es empfiehlt sich die Kohlensäure nach folgendem Verfahren zu bestimmen: In einem mit Kühler versehenen Kolben lässt man verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure auf eine bekannte Gewichtsmenge des sehr fein zerschnittenen Kautschuks einwirken; die Einwirkungsprodukte werden durch Ueberleiten über Bimstein, der mit Kupfersulfatlösung und mit Schwefelsäure getränkt ist, von Schwefelwasserstoff und Wasser befreit und dann die Kohlensäure in Natronkalkröhren gebunden, deren Gewichtszunahme die Kohlensäuremenge ergiebt. Bei wenig oder schlecht vulkanisirten Kautschuken kann die Einwirkung der Säuren mangelhaft sein und der Gummi ihrer Wirkung auf die Karbonate hinderlich sein; in diesem Falle erschöpft man die Probe zuerst mit Chloroform und Nitrobenzol in der Hitze und lässt alsdann die Säuren auf den unlöslichen Rückstand einwirken. Wenn der Rückstand pulverig oder gut vom Gummi befreit ist, kann man die Einwirkung in der Kälte vornehmen und die Kohlensäure volumetrisch mit Hülfe eines Kohlensäurebestimmungsapparates — Calcimeter — bestimmen, worin das Wasser durch verdünnte Kupfersulfatlösung ersetzt ist.

Zinnober. Der Zinnober findet sich in den Zahnkautschuken und den feinen Hartkautschuken — Stabilit —, denen er die lebhaft rothe Farbe ertheilt. Wenn die Farbe die Gegenwart von Zinnober vermuthen lässt, bestimmt man das Quecksilber auf trockenem Wege in dem nach IV, 2, b) erhaltenen Rückstande.

Das vorstehend beschriebene Verfahren kann, wie gesagt, in vielen Fällen vereinfacht werden; es kann aber auch durch weitere Untersuchungen ergänzt werden, die man an den verschiedenen isolirten Bestandtheilen ausführt — verseifbare und unverseifbare Körper u. s. w. —, Proben, über die ich mich hier nicht weiter verbreiten kann.

Uebersetzt von *C. Mai.*

Ueber den Schmutzgehalt der Milch.

Von

Paul Bohrisch und **Adolf Beythien.**

Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Schon seit Jahren ist darauf hingewiesen worden, dass eine wirksame Milchkontrolle sich nicht auf die Feststellung der Menge der in der Milch enthaltenen Nährstoffe beschränken darf, sondern dass von wesentlicher Bedeutung für die Beurtheilung dieses wichtigen Nahrungsmittels der Grad der Reinheit ist, in welchem dasselbe in den Verkehr gelangt. Immer wieder haben die Hygieniker mit Recht ihre Stimmen gegen übermässig verschmutzte Milch erhoben und Abwehrmaassregeln gegen diesen Uebelstand verlangt. In erster Linie ist in dieser Hinsicht Renk zu nennen, der die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf diese Frage lenkte und zuerst eine brauchbare Methode zur Bestimmung der noch in ungelöster Form in der Milch befindlichen Antheile des Schmutzes ausarbeitete. Dieser Anregung folgend haben sich die mit der Milchkontrolle der grösseren Städte betrauten Nahrungsmittelchemiker in letzter Zeit vielfach mit der Feststellung des Schmutzgehaltes befasst und dabei zum Theil ausserordentlich ungünstige Verhältnisse ermittelt. Bei dieser Sachlage erschien es dringend wünschenswerth, auch für Dresden diesbezügliche Unterlagen zu sammeln. Es wurden zu dem Zweck in den Monaten März und Juli vorigen Jahres von Beamten der Wohlfahrtspolizei an den Stadteingängen je 40 Milchproben gegen Bezahlung entnommen, und zwar erfolgte die Entnahme früh gegen 8 Uhr. Die Beamten hatten den ausdrücklichen Auftrag erhalten, auf die äussere Beschaffenheit der Milch besonders zu achten und nur schon bei äusserlicher Betrachtung unrein erscheinende Proben einzuliefern. Ausserdem wurden die Milchproben nach Abend- und Morgenmilch unterschieden, um feststellen zu können, bei welcher Tageszeit die grössere Schmutzmenge auftrat. Neben der Prüfung auf Schmutzgehalt erstreckte sich die Untersuchung der eingelieferten Milchproben auch noch auf den Gehalt an Milchsäure und Bakterien, um zu sehen, ob sich vielleicht Beziehungen zwischen Schmutzgehalt einerseits und Säure- und Bakteriengehalt andererseits ableiten liessen. Sofort nach der Einlieferung in das Amt wurden die Proben in Arbeit genommen.

Die Bestimmung des Säuregehaltes der Milch erfolgte nach dem Verfahren von W. Thörner und Pfeiffer in folgender Weise: 10 ccm Milch wurden in einem bei 30 ccm Inhalt mit einer Marke versehenen Erlenmeyer-Kölbchen mit 20 ccm destillirtem Wasser sowie mit 5 Tropfen einer 5 %-igen alkoholischen Phenolphthaleïnlösung versetzt und darauf aus einer in Zehntelkubikzentimeter eingetheilten Bürette mit $^1/_{10}$ N-Kalilauge titrirt, bis eben Rothfärbung eintrat. Die Anzahl der so zur Sättigung der Säure verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$ N.-Alkali, umgerechnet auf 100 ccm Milch, also multiplicirt mit 10, drückt die

Säuregrade aus. Haben z. B. 10 ccm Milch zur Neutralisation 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali verbraucht, so hat die Milch 15 Säuregrade.

Zur Ermittlung des Schmutzgehaltes bedienten wir uns im Wesentlichen des Renk'schen Verfahrens, wobei jedoch, da es sich um Massenuntersuchungen handelte, verschiedene Vereinfachungen angewendet wurden, welche theils den Angaben von A. Stutzer entstammten, theils in dem hiesigen Amte ausgeprobt wurden. Im Folgenden seien zunächst die Verfahren von Renk und von Stutzer sowie die darauf begründete Untersuchungsweise des hiesigen Amtes kurz geschildert.

Nach dem Renk'schen Verfahren wird 1 l Milch in einem reinen Glasgefässe entnommen und in einen Messcylinder von 1 l umgegossen, dann 2 Stunden stehen gelassen und nun ohne den abgesetzten Schmutz aufzurütteln, die Milch bis auf etwa 30 ccm abgehebert. Der Rückstand wird mit filtrirtem Brunnenwasser auf 1 l verdünnt, wieder 1 Stunde stehen gelassen (in der verdünnten Milch scheidet sich der Bodensatz viel schneller ab), dann wieder abgehebert und aufs Neue der Rest mit Wasser verdünnt. Dies wird so oft wiederholt, bis sich die ganze Schmutzmenge in reinem Wasser befindet. Jetzt kann durch ein gewogenes Filter filtrirt, getrocknet und gewogen werden.

A. Stutzer hat für das Renk'sche Verfahren einen Apparat angegeben, der aus einer Milchflasche, einem auf ihren Hals passenden Gummischlauch von wenigen Centimetern Länge, einem Quetschhahn und einem ebenfalls in den Gummischlauch passenden starken Reagensglase besteht. Man befeuchtet zunächst den kleinen Gummischlauch, stülpt ihn über das Reagensrohr, setzt den Quetschhahn auf, schiebt das Ganze über die mit etwa 1 l Milch gefüllte Flasche und kehrt letztere um. Die Flasche bleibt unter Oeffnen des Quetschhahnes etwa 1—2 Stunden umgekehrt stehen, bis sich der ärgste Schmutz im tiefsten Theile des Reagensröhrchens angesammelt hat. Dann schraubt man den Quetschhahn zu, stürzt die Flasche wieder in die frühere Lage zurück, nimmt den Gummischlauch mit dem den Milchschmutz enthaltenden Reagensglase ab und giesst den Inhalt des Röhrchens in ein Becherglas. Hier übergiesst man denselben mit Wasser und dekantirt nach dem Absetzen, ohne den Niederschlag aufzurühren, bis auf einen kleinen Rest. Dieses Dekantiren wird so oft wiederholt, bis das überstehende Wasser hell und klar ist. Dann bringt man den Niederschlag auf ein getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol und Aether nach und trocknet bis zum konstanten Gewicht.

Das so von A. Stutzer abgeänderte Renk'sche Verfahren verwendeten wir im hiesigen Amte zur gleichzeitigen Untersuchung von je 10 Milchproben. Die 1 l Milch enthaltenden Flaschen wurden gehörig umgeschüttelt und dann über ihren Hals das weitere Ende eines Kindernutschers, der an der Spitze abgeschnitten war, gestülpt. Nun wurde ein Schraubenquetschhahn über den Gumminutscher geschoben und das abgeschnittene Ende mit einem Reagensglase aus starkem Glas verbunden. Nachdem alle zehn Flaschen derart vorbereitet waren, wurden sie umgekehrt auf ein Gestell mit runden Löchern ge-

setzt, in welche die Hälse der Flaschen passten. Unter öfterem Rotiren der Flaschen liessen wir nun 2 Stunden stehen und behandelten den in den Reagensgläsern angesammelten Schmutz, wie A. Stutzer angegeben hat. Es zeigte sich nun bald, dass das Sammeln und Wägen des Schmutzes auf gewogenen Filtern zwar ganz vortheilhaft ist, solange es sich um grössere Schmutzmengen handelt, dass aber die Anwendung gewogener Filter bei so minimalen Schmutzmengen, wie wir sie oft antrafen, zu Unzuträglichkeiten führte, da sie infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaft eine Wägung von Zehntelmilligrammen kaum gestatteten. Es wurde daher zur Verminderung dieser Ungenauigkeit der Versuch gemacht, die durch Dekantiren erhaltenen Schmutzmengen ohne vorhergehende Filtration direkt in gewogenen Porzellantiegeln zur Wägung zu bringen. Die in den Bechergläsern nach dem Dekantiren mit Wasser zurückbleibenden Schmutzmengen wurden im Becherglas selbst durch Dekantiren mit Alkohol und Aether ausgewaschen und dann mit wenig Alkohol direkt in gewogene Porzellantiegel gespült. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Tiegel getrocknet und gewogen. — Uebrigens machten wir die Beobachtung, dass bei der Schmutzbestimmung in Milch stets grössere oder kleinere Mengen von Kaseïn mit zur Wägung gelangen, so dass dadurch Ungenauigkeiten entstehen. Leicht lässt sich das Mitwägen von Kaseïn bei der Schmutzbestimmung dadurch vermeiden, dass man beim Dekantiren der in dem Becherglase befindlichen Schmutzmenge einige Male anstatt mit reinem Wasser mit ammoniakhaltigem Wasser dekantirt. Hierbei löst das Ammoniak etwaiges mit niedergerissenes Kaseïn vollständig auf; selbstredend muss das Ammoniak durch mehrmaliges Dekantiren mit reinem Wasser wieder entfernt werden.

Da es uns jedoch bei vorliegender Arbeit hauptsächlich darauf ankam, Vergleichswerthe zu erhalten, und alle Angaben in der Litteratur sich auf das Renk'sche Verfahren beziehen, so sind im Folgenden nur die nach dieser Methode erlangten Werthe angeführt. Die Tabellen auf S. 322 und 323 geben die Zahlen wieder, welche bei der Untersuchung von 40 im Winter und 39 im Sommer eingelieferten Milchproben erhalten wurden. Eine der im Sommer gelieferten Milchproben befand sich bei der Prüfung schon im Zustande des Sauerwerdens und gab deshalb bezüglich des Säure- und Bakteriengehaltes so abnorme Zahlen, dass sie für die folgende Uebersicht nicht herangezogen werden konnte.

Als wesentliches Ergebniss unserer Untersuchungen lässt sich anführen, dass der Schmutzgehalt der nach Dresden eingeführten Milch ein relativ niedriger ist. Nur 3 Milchproben wiesen einen höheren Schmutzgehalt als den von Renk angegebenen Mittelwerth von 10 mg in 1 l auf, und nur bei einer einzigen Milch wurde ein wirklich erheblicher Schmutzgehalt von 24 mg im Liter festgestellt. Hingegen sind sehr viele Milchproben vorhanden, welche einen äusserst niedrigen, weit unter jenem Mittelwerthe liegenden Schmutzgehalt zeigen, und dementsprechend beträgt auch der durchschnittliche Schmutzgehalt der im Winter untersuchten Milchproben nur **6,3 mg**, der im Sommer eingeführten sogar nur 2,6 mg im Liter, so dass die in dieser

I. Wintermilch.

A. Abendmilch.

No.	Tag der Entnahme	Schmutzgehalt nach Renk (mg in 1 l)	Säuregrade nach Thörner-Pfeiffer (100 ccm verbrauchen ccm 1/10 N.-Kalilauge)	Zahl der Keime in 1 ccm Milch (Agar, 3 Tage)
1	7. März	3,0	15,3	80 400
2	7. -	6,3	16,3	82 700
3	7. -	5,2	15,3	199 400
4	7. -	6,4	17,3	4 793 500
5	7. -	6,9	14,3	2 205 800
6	7. -	4,0	15,3	320 300
7	20. -	7,3	16,3	672 400
8	20. -	24,6	16,8	583 300
9	20. -	4,9	15,8	2 258 900
10	20. -	4,8	15,3	201 500
11	20. -	4,9	14,3	1 836 800
12	20. -	6,0	15,3	1 690 400
13	20. -	3,8	15,8	91 200
14	27. -	6,1	16,4	430 600
15	27. -	7,7	15,0	663 900
16	27. -	10,5	15,0	996 900
17	27. -	5,2	17,7	180 300
18	27. -	7,3	14,6	116 700
19	5. April	7,8	16,5	165 400
20	5. -	12,3	14,2	7 020 500
21	5. -	4,3	16,4	492 100
22	5. -	3,9	14,6	226 900
23	5. -	5,0	16,4	87 000
Mittel		**6,9**	**15,7**	**1 104 213**
Schwankungen		3,0 bis 24,6	14,2 bis 17,7	80 400 bis 7 020 500

B. Morgenmilch.

No.	Tag der Entnahme	Schmutzgehalt nach Renk (mg in 1 l)	Säuregrade nach Thörner-Pfeiffer (100 ccm verbrauchen ccm 1/10 N.-Kalilauge)	Zahl der Keime in 1 ccm Milch (Agar, 3 Tage)
1	7. März	7,5	13,3	110 300
2	7. -	7,0	12,7	184 500
3	7. -	5,2	14,8	159 100
4	7. -	6,0	15,8	95 400
5	20. -	3,7	13,8	205 700
6	20. -	5,7	14,8	184 500
7	20. -	5,9	13,8	165 400
8	27. -	4,7	12,8	173 900
9	27. -	2,7	14,2	137 900
10	27. -	4,2	15,0	237 600
11	27. -	5,1	13,3	231 200
12	27. -	7,4	13,7	214 200
13	5. April	5,9	14,2	294 800
14	5. -	6,7	16,8	354 200
15	5. -	6,2	12,4	464 500
16	5. -	5,6	13,7	288 500
17	5. -	5,1	15,9	761 400
Mittel		**5,6**	**14,2**	**250 770**
Schwankungen		2,7 bis 7,5	12,4 bis 16,8	95 400 bis 761 400

Hinsicht in Dresden herrschenden Verhältnisse als durchaus erfreuliche bezeichnet werden können. Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt sich, dass eine behördliche Festsetzung einer Höchstgrenze von 10 mg Milchschmutz in 1 l, welche im hygienischen Interesse als ausserordentlich wünschenswerth erachtet werden muss, der hiesigen Landwirthschaft nicht die mindeste Schwierigkeit verursachen würde.

Bei einer Vergleichung der im Winter und Sommer erhaltenen Zahlen ergiebt sich weiter, dass die Wintermilch bedeutend mehr Schmutz enthält als die Sommermilch, was sich wohl daraus erklären lässt, dass bei den ungünstigen Lichtverhältnissen im Winter bei künstlicher Beleuchtung gemolken werden muss. Auch wird der ständige Aufenthalt der Kühe im Stalle die Reinlichkeit

II. Sommermilch.

A. Abendmilch.

No.	Tag der Entnahme	Schmutzgehalt nach Renk (mg in 1 l)	Säuregrade nach Thörner-Pfeiffer (100 ccm verbrauchen ccm 1/10 N.-Kalilauge)	Zahl der Keime in 1 ccm Milch (Agar, 3 Tage)
1	22. Juni	3,4	13,0	4 316 100
2	22. -	2,6	13,0	341 600
3	22. -	4,2	16,0	16 932 500
4	22. -	2,9	14,5	11 481 100
5	28. -	3,4	15,3	1 145 300
6	28. -	2,0	14,3	2 036 100
7	28. -	1,7	16,3	900 000
8	28. -	3,1	13,3	212 100
9	28. -	2,4	13,3	1 081 700
10	5. Juli	1,3	12,2	530 200
11	5. -	2,5	14,3	4 984 300
12	5. -	1,3	16,3	2 014 900
13	5. -	2,4	15,3	748 700
14	5. -	2,3	28,6	54 721 800
15	12. -	1,6	14,3	1 740 400
16	12. -	3,0	13,3	152 700
17	19. -	0,9	13,3	222 700
18	19. -	1,4	13,3	61 500
19	19. -	0,9	12,8	460 200
Mittel		**2,3**	**14,9**[1]	**5 478 100**
Schwankungen		0,9 bis 4,2	12,2 bis 28,6	61 500 bis 54 721 800

B. Morgenmilch.

No.	Tag der Entnahme	Schmutzgehalt nach Renk (mg in 1 l)	Säuregrade nach Thörner-Pfeiffer (100 ccm verbrauchen ccm 1/10 N.-Kalilauge)	Zahl der Keime in 1 ccm Milch (Agar, 3 Tage)
1	22. Juni	3,0	13,5	761 500
2	22. -	2,7	12,5	62 100
3	22. -	5,3	14,5	1 895 700
4	22. -	6,5	13,0	856 000
5	22. -	4,1	14,0	5 226 500
6	28. -	3,4	15,3	381 780
7	28. -	1,3	17,3	74 225
8	28. -	2,2	13,2	318 100
9	28. -	4,4	15,3	275 700
10	28. -	2,3	15,3	84 800
11	5. Juli	5,1	14,3	180 300
12	5. -	2,9	13,8	190 900
13	5. -	1,5	15,8	67 600
14	5. -	1,9	15,3	156 900
15	5. -	3,2	16,3	11 114 000
16	12. -	3,2	13,8	108 700
17	12. -	1,3	14,8	150 600
18	12. -	1,7	15,3	502 700
19	19. -	1,3	12,8	84 800
20	19. -	0,6	12,2	131 500
Mittel		**2,9**	**14,4**	**1 181 215**
Schwankungen		0,6 bis 6,5	12,2 bis 17,3	62 100 bis 11 114 000

in ungünstiger Weise beeinflussen. Hingegen sind besondere Unterschiede der Abend- und Morgenmilch in Bezug auf den Schmutzgehalt nicht vorhanden.

Der weiter ermittelte Säuregrad der nach Dresden eingeführten Milch ist, abgesehen von einer Probe, gleichfalls als ein durchaus normaler zu bezeichnen; denn erst, wenn eine Milch bei dem Verfahren von Thörner und Pfeiffer 23 und mehr Säuregrade aufweist, gerinnt sie beim Kochen. Es kann also wohl angenommen werden, dass eine Milch, welche mit einem Säuregrade von höchstens 19 eingeführt wird, noch in brauchbarem Zustande in die Hände der Konsumenten gelangt.

Gesetzmässige Beziehungen zwischen Schmutzgehalt, Säuregrad und Keimzahl haben sich nicht auffinden lassen, was sich wohl daraus erklären dürfte,

[1]) Zur Berechnung des Mittelwerthes ist von der am 5. Juli untersuchten Milchprobe mit 28,6 Säuregraden Abstand genommen, da diese bereits deutlich sauer war.

dass zu viele unkontrollirbare Nebenumstände, wie Temperatur, Art des Transportes etc. mitwirken. Da insbesondere die höheren Temperaturen in erster Linie das Bakterienwachsthum begünstigen, so sind die im Sommer ermittelten Keimzahlen wesentlich, etwa um das Vierfache, höher, als die im Winter gefundenen, trotzdem der Schmutzgehalt erheblich niedriger und der Säuregehalt im Sommer und Winter nahezu der gleiche war.

Dresden, 13. Februar 1900.

Einige Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der Butter.

Von

Assistent **Jos. Hanuš.**

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Lässt man Butter einige Zeit an der Luft und im Lichte stehen, so verändern sich bekanntlich ihre physikalischen sowie chemischen Eigenschaften. Von den physikalischen Eigenschaften sind der Veränderung am meisten ausgesetzt: die Farbe, der Geruch und Geschmack, und zwar dermaassen, dass die Qualität der Butter leidet und diese zum Genusse untauglich wird. Die Aenderung der physikalischen Eigenschaften hat ihre Ursache in chemischen Veränderungen, welche in erster Reihe die Glyceride der Fettsäuren treffen, indem unter günstigen Verhältnissen eine Spaltung derselben in Fettsäuren und Glycerin eintritt, worauf diese Spaltungsprodukte entweder einer weitergehenden Zersetzung oder der Oxydation unterliegen. Eine grössere Menge freigewordener Fettsäuren von niedriger Molekulargrösse, sowie jener Oxydationsprodukte (sei es der ungesättigten Fettsäuren oder des Glycerins) verursacht eben jene Aenderung des Geruches und Geschmackes, welche das sog. Ranzigwerden der Butter begleitet. Die Menge der freigewordenen Fettsäuren steht scheinbar in einem ziemlich nahen Zusammenhange mit der Ranzigkeit der Butter und gab dieselbe deshalb bis vor Kurzem, solange noch kein Unterschied zwischen der Ranzigkeit und der Acidität der Butter gemacht wurde, den Grad derselben an. Weil aber von den freigewordenen Säuren nur die flüchtigen den Geruch der Butter verändern konnten, musste die Frage aufgeworfen werden, ob durch die Vorgänge, welche beim Ranzigwerden der Butter eintreten, eine grössere Zunahme der flüchtigen oder der nichtflüchtigen freien Säuren eintritt. Duclaux führt an, dass die Glyceride der flüchtigen Säuren (von kleinerer Molekulargrösse) früher der Spaltung unterliegen als die der nichtflüchtigen. Bondzynski und Rufi stellten sich in dieser Frage auf den entgegengesetzten Standpunkt. Zugleich wurde auch die Frage der Spaltung der Glyceride von gesättigten und ungesättigten Säuren studirt. A. Thum führt an, dass das Glycerid der Oelsäure, dem Lichte und der Luft ausgesetzt, früher der Spaltung unterliegt, als die Glyceride der gesättigten Säuren. E. Spaeth behauptet dagegen, dass die

Glyceride sowohl der gesättigten als ungesättigten Säuren zu gleicher Zeit gespalten werden und zwar in demselben Verhältnisse, in welchem sie in der Butter vorkommen.

Nach der Ansicht von Duclaux würde das Verhältniss der flüchtigen Säuren zu den nichtflüchtigen und mithin in dem freigewordenen Säuregemisch die Menge der flüchtigen Säuren relativ grösser sein als in den Glyceriden der frischen Butter, wogegen Bondzynski und Rufi den entgegengesetzten Standpunkt einnehmen. Nach Thum wäre die Menge der Oelsäure im Verhältniss zu den gesättigten Säuren in dem freigewordenen Säuregemisch relativ grösser als in den Glyceriden der frischen Butter, während E. Spaeth behauptet, dass das Verhältniss der unlöslichen Säuren im freigewordenen Säuregemisch der ranzig gewordenen Butter dasselbe wie in der frischen Butter ist.

In Anbetracht dieser von einander abweichenden Angaben unternahm ich eine abermalige Untersuchung dieser Frage.

Eine Probe Butter lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Säurezahl	Jodzahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Verseifungszahl
5,1	34,5	28,3	230,8

Diese Butter (etwa 400 g) wurde dem Lichte und der Luft ausgesetzt und über 3 Monate stehen gelassen, während welcher Zeit die gelbe Farbe der Butter in Weiss überging und dieselbe einen stark sauren und ranzigen Geschmack sowie ein körniges Aussehen annahm. Bei der Verseifung mit Glycerinnatronlauge entstand zuerst eine dunkelbraune Gallerte, welche bei weiterem Erwärmen flüssig wurde, die dunkelbraune Farbe jedoch beibehielt, eine Erscheinung, welche bei der frischen Butter nicht eintritt. Das reine Butterfett ergab nun (nach 3 Monaten) folgende Zahlen:

Säurezahl	Jodzahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Verseifungszahl
75,2	33,6	28,8	232,0

Einer gewissen Veränderung unterlagen also alle Zahlen.

Die Probe wurde geschmolzen, von Kaseïn, Milchzucker u. s. w. durch Filtration befreit, das Fett in Aether gelöst und die freigewordenen Säuren mit $^1/_2$ N.-Natronlauge bis zur Rothfärbung (Phenolphthaleïn) titrirt; dann wurde mit Wasser von 25° C. ausgeschüttelt, die wässerige Lösung, welche die Salze, etwas Fett und Glycerin enthielt, zur Trockne eingedampft, der Rest mit Petroläther zum Zwecke der Entfernung des Fettes extrahirt, und die Seife, um etwa zurückgebliebenen Petroläther zu verjagen, auf dem Wasserbade getrocknet. In der so erhaltenen Seife wurden die flüchtigen, nichtflüchtigen, sowie ungesättigten Säuren und ihre Molekulargrössen bestimmt.

Zur Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde eine grössere Menge der Seife im Erlenmeyer-Kolben in 150 ccm Wasser gelöst, 15 ccm Schwefelsäure (1 : 5) zugefügt und in einem starken Wasserdampfstrom destillirt, solange das Destillat noch sauer reagirte, worauf dasselbe titrirt wurde. Um die Menge der übergegangenen Säuren in Procenten zu erhalten, wurde die neutrale Lösung zur

Trockne abgedampft, bei 100° getrocknet und das Gewicht der Salze bestimmt. Nach der Formel $a - \frac{38\,b}{100\,c}$, welche R. Henriques[1]) in einer passenden Form für die Butteranalyse anführt, und worin a die Menge der Salze auf 100 berechnet, b die Menge der verbrauchten $^1/_{10}$ N.-Natronlauge auf c g Substanz bezeichnet, werden die Procente der flüchtigen Säuren berechnet. Die Molekulargrösse dieser Säuren wurde aus der Formel $\frac{100\,c\,a}{b} - 38$ bestimmt.

Die nichtflüchtigen Säuren wurden nach der Hehner'schen Methode bestimmt und ihre Molekulargrösse aus der Sättigungszahl berechnet. Die ungesättigten Säuren wurden indirekt aus der Formel $\frac{100\,J}{90{,}07}$ (J = Jodzahl) berechnet.

Es wurde gefunden:

Flüchtige Säuren	2,10 %	Molekulargrösse	104
Gesättigte nichtflüchtige Säuren	40,90 %	-	278
Ungesättigte - -	26,20 %		

Nach diesen Ergebnissen ist in den freien Säuren das Verhältniss der flüchtigen zu den nichtflüchtigen 1 : 32 (a), der ungesättigten zu den gesättigten 1 : 1,5 (b), der flüchtigen zu den ungesättigten 1 : 13 (c) und zu den gesättigten 1 : 20 (d).

Nehmen wir an, dass in der frischen Butter im Mittel 5,5 % flüchtige, 33 % ungesättigte und 53 % gesättigte Säuren enthalten sind, so sind die hier geltenden oben angeführten Verhältnisse folgende:

$$a' = 1 : 16,\quad b' = 1 : 1{,}6,\quad c' = 1 : 6,\quad d' = 1 : 9{,}6.$$

Aus diesen Verhältnissen lässt sich nun leicht ersehen, welche von den Glyceriden bei meinem Versuche früher bezw. schneller beim Aufbewahren an der Luft und im Licht der Zersetzung anheimgefallen sind.

Aus den oben mitgetheilten Zahlen kann geschlossen werden, dass in dem freigewordenen Säuregemisch der ranzigen Butter im Vergleiche mit frischer Butter auf dieselbe Menge der flüchtigen Säuren die doppelte Menge der nichtflüchtigen Säuren enthalten ist, mithin die Spaltung der Glyceride der nichtflüchtigen Säuren früher, leichter und schneller vor sich geht als der Glyceride der flüchtigen Säuren.

Aus den Verhältnissen b und b' ersieht man, dass die Spaltung der Glyceride sowohl der gesättigten als auch der ungesättigten Säuren gleichzeitig und mit derselben Schnelligkeit vor sich geht, und fällt da unwillkürlich die Frage ein, ob diese Erscheinung für die Gegenwart von gemischten Glyceriden in der Butter sprechen würde.

Aus den Verhältnissen c, c' und d, d' folgt ebenfalls, dass die Spaltung der Glyceride sowohl der gesättigten, als auch ungesättigten Säuren im Verhältnisse zu den flüchtigen zugleich eintritt und zwar in demselben Verhältnisse, in welchem sie in der Butter enthalten sind.

[1]) Chem. Revue Fett- u. Harz-Ind. 1898, 5, 160; diese Zeitschrift 1899, 2, 385.

Die Ergebnisse dieser Versuche entsprechen also nicht der Ansicht von Duclaux, dass die Zersetzung der Glyceride der flüchtigen Säuren früher eintritt als der nichtflüchtigen, da das Verhältniss dieser Säuren kleiner und nicht grösser ist als in frischer Butter, sondern sie bekräftigen die Ansicht von Bondzynski und Rufi. Ebenso unterstützt das Ergebniss nicht die Ansicht Thum's über die schnellere Spaltung der Glyceride der ungesättigten Säuren, sondern spricht vielmehr für die Ergebnisse E. Spaeth's, dass sich die Glyceride der beiden Säurereihen verhältnissmässig gleich schnell spalten.

Dass die Glyceride der höheren Säuren schneller der Zersetzung unterliegen als die der Säuren von kleinerer Molekulargrösse, erhellt auch aus dem Vergleiche der Menge N.-Alkali, welche zur Neutralisation der gesammten freien Säuren verbraucht wurde, mit der Menge, die bloss zur Neutralisation der flüchtigen freien Säuren in derselben Probe benöthigt wurde. Die Versuche gelten für frische sowie ranzige Butter. Im Falle, dass die Spaltung der Glyceride der flüchtigen Säuren schneller erfolgt, musste dieses Verhältniss steigen oder wenigstens gleich dem in frischer Butter sein.

Die betreffenden analytischen Belege wurden in folgender Weise erlangt: Es wurde in derselben Probe die Säurezahl bestimmt und die verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$ N.-Natronlauge auf 100 g berechnet, worauf die flüchtigen Säuren durch Destillation von 10 g Butter in 50 ccm Wasser in einem raschen Wasserdampfstrom abdestillirt und titrirt wurden. Das Ergebniss wurde in Kubikcentimetern $^1/_{10}$ N.-Natronlauge in 100 g der Probe ausgedrückt.

Probe	A Säurezahl	B Flüchtige freie Säuren	$\frac{A}{B}$
1. Frische Butter	35,5 ccm	4,88 ccm	7,35
2. - -	40,4 -	5,15 -	7,84
3. - -	51,0 -	4,43 -	11,51
4. - -	55,0 -	3,60 -	15,27
5. Ranzige Butter No. 1	116,7 -	5,13 -	22,75
6. - - - 2	143,5 -	5.20 -	27,60
9. - - - 3 nach 5 Tagen	141,8 -	4,46 -	31,60
10. - - - 3 - 30 -	244,1 -	10,08 -	24,21

Aus diesen Versuchen folgt, dass bei der frischen Butter jenes Verhältniss etwa 1 : 10 beträgt, während in der ranzigen es bedeutend kleiner ist, und 1 : 25 gefunden wurde. Die Menge von Alkali, welche auf die flüchtigen freien Säuren verbraucht wird, ändert sich nur in geringem Grade, denn bei der sehr stark ranzigen Butter (No. 10), wo die Acidität fünfmal grösser war als die der ursprünglichen Butter, stieg die Menge des auf die freien flüchtigen Säuren verbrauchten $^1/_{10}$ N.-Alkali nur auf das Doppelte, obwohl es nach dem Verhältniss, in dem sich die Säuren in der frischen Butter befinden, bei schnellerer Spaltung der zugehörigen Glyceride bei weitem grösser sein müsste.

Aus dem Fallen dieses Verhältnisses lässt sich also folgern, dass die Glyceride der höheren Säuren schneller der Zersetzung beim Ranzigwerden der Butter anheimfallen, als jene von kleinerer Molekulargrösse.

Bei diesen Versuchen und bei vielen anderen wurde untersucht, ob nicht in dem Destillate der flüchtigen Säuren vielleicht aldehydartige Verbindungen vorhanden sind, welche bei dem Ranzigwerden der Butter entstehen würden. Es wurde gefunden, dass bei vielen Butterproben, welche eine aussergewöhnliche Acidität besassen, das Fuchsinschwefligsäure-Reagens keine Farbenreaktion ergab, während bei anderen von geringer Acidität sogleich eine Rosafärbung entstand und zwar bei jenen, welche einen ausgeprägt ranzigen Geruch besassen. Nachdem die Menge der freien flüchtigen Säuren, welche beim Ranzigwerden der Butter entstehen, nicht bedeutend ist — im Falle No. 10 käme auf 100 g Butter, wenn es Buttersäure wäre, nur 0,09 g dieser Säure — und gerade in diesem Falle die Butter weder einen bedeutenden ranzigen Geschmack noch Geruch aufwies, wäre es richtiger, alle jene Erscheinungen, welche wir unter dem Namen des Ranzigwerdens der Butter zusammenfassen, auf Rechnung jener aldehydartigen Verbindungen zu schreiben und einen Unterschied zwischen der ranzigen und sauren Butter zu machen. Welche Aldehyde beim Ranzigwerden der Butter entstehen und aus welchen Verbindungen, ob aus dem Glycerin oder der Oelsäure, ist noch nicht sichergestellt worden, indessen habe ich in dieser Richtung weitere Versuche in Angriff genommen und werde nicht unterlassen, die Ergebnisse derselben seinerzeit zu veröffentlichen.

Zur Untersuchung eihaltiger Teigwaaren.

Von

Dr. **Bein** in Berlin.

Meine im Heft 3 S. 167 enthaltenen Bemerkungen zu den Veröffentlichungen des Herrn Dr. Juckenack sollten durchaus keine absprechende Kritik dieser sehr ausführlichen Arbeit darstellen. Sie wurden veranlasst durch die einleitenden Worte des Autors (Diese Zeitschrift 1899, 2, 906):

> „Mein Gedanke war, zu diesem Zwecke u. a. die verschiedenen im Eigelb vorhandenen Phosphorsäuren, sowie ferner das Cholesterin und event. die Eiweissstoffe heranzuziehen",

welche allerdings, besonders gegenüber dem der Litteratur Fernerstehenden, geeignet sind, die Grundlagen des Untersuchungsverfahrens als von Herrn Dr. Juckenack herrührend erscheinen zu lassen.

Dass diese jedoch zuerst von mir zu dem gleichen Zwecke, der Bestimmung von Eigelbsubstanz, verwendet wurden, dürfte nach Durchsicht meiner Arbeiten (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1890, 23, 421; Zeitschr. Nahrungsm.-Unters., Hyg., Waarenk. 1890, 4, 47; Centralorgan für Waarenk. 1890, Heft 1) keinem Zweifel unterliegen.

Ich habe niemals behauptet, dass ich das Cholesterin und die Eiweissstoffe zur Ermittelung von Eigelb empfohlen hätte; vielmehr bin ich auch heute

noch der schon im Jahre 1890 veröffentlichten gleichen Ansicht, dass diese beiden Körper eine genügend präcise Feststellung der Eigelbsubstanz in Teigwaaren, bei dem verhältnissmässig minimalen Gehalt an Cholesterin einerseits und dem verschiedenen Stickstoffgehalt der Mehle anderseits, nicht gestatten.

Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen.

Von

Dr. A. Juckenack.

Trotzdem ich eine Entgegnung auf vorstehende Bemerkungen für überflüssig erachte, gestatte ich mir auf Folgendes hinzuweisen:

1. Eine Zeile vor dem von Herrn Dr. Bein aus meiner Arbeit angeführten Satze (in dem übrigens „mein Gedanke“ nicht gesperrt gedruckt ist, sondern, wie aus dem Zusammenhange klar ersichtlich sein dürfte, den Gedankengang meiner Arbeit ankündigt) habe ich die Arbeit des Herrn Dr. Bein erwähnt.

2. Die Grundlagen meines Untersuchungsverfahrens halte ich für wesentlich abweichend von denen der Arbeit des Herrn Dr. Bein.

3. Die quantitative Bestimmung der Cholesterine habe ich nie empfohlen.

4. Auf den Gehalt der Eierteigwaaren an Cholesterin neben Phytosterin wurde von mir zuerst hingewiesen.

5. Letztgenannter Reaktion lege ich auf Grund meiner früheren Ausführungen einen anderen Werth bei wie Herr Dr. Bein.

Nachschrift der Redaktion.

Hiermit schliessen wir die Diskussion über die vorstehende Angelegenheit.

Referate.

Milch und Käse.

R. W. Raudnitz: Ueber sogenannte Fermentreaktionen der Milch. — Centralbl. Physiol. 1898, **12**, 790—793.

Unter Fermentreaktionen sind Reaktionen auf noch unbekannte, meist nur in kleiner Menge vorhandene Stoffe zu verstehen, welche nach dem Kochen nicht mehr eintreten. Kuh-, Ziegen- und Schafmilch geben die Guajakreaktion, Frauen-, Pferde-, Eselinnen- und Hundemilch geben sie nicht, ebenso wenig Kaninchenmilch; Kolostrum von Frauen und Hunden geben die Guajakreaktion. Erzeugt man in der Kuhmilch Fällungen und wäscht diese sorgfältig aus, so liegen die Verhältnisse bezüglich des Ausfalles der Guajakreaktion je nach den Fällungsmitteln verschieden. Fällt man Kuhmilch mit Essigsäure oder durch Sättigen mit Kochsalz, so tritt die Reaktion im Filtrate, nicht aber in dem wieder gelösten Niederschlage ein; fällt man dagegen die Kuhmilch mit Alkohol oder durch Sättigen mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat, so tritt die Reaktion in der Lösung des Niederschlages, nicht aber im Filtrate ein.

Versetzt man Kuhmilch mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlösung, filtrirt und giebt zu dem Filtrate so viel Ammoniumsulfat, dass die Koncentration 33 $^{\circ}/_{0}$ beträgt, so entsteht ein Niederschlag, der die Guajakreaktion sehr stark giebt und in salzhaltigem Glycerin die Reaktionsfähigkeit mehrere Monate behält. Sowohl Kuhmilch als Frauenmilch zersetzen Wasserstoffsuperoxyd; der auf Wasserstoffsuperoxyd wirkende Stoff ist von der die Guajakreaktion gebenden Substanz verschieden, denn sie verhalten sich gegen Fällungsmittel verschieden. Die Reaktion von Röhmann-Spitzer (Pflüger's Arch. 1895, **60**, 303) mit einer Lösung von 1—5 Theilen α-Naphtol, 1 Theil p-Phenylendiamin und 3 Theilen Natriumkarbonat tritt im Allgemeinen dort auf, wo die Guajakreaktion positiv ausfällt. Durch kleine Mengen Rhodankalium werden die Reaktionen mit Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd, nicht aber die Reaktion von Röhmann-Spitzer gehemmt. *K. Windisch.*

E. Salkowski: Ueber das erste Produkt der Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 297—302.

Bei der Verdauung des Kaseïns durch Pepsinsalzsäure entsteht, entgegen den bisherigen Anschauungen, zunächst eine Albumose, und erst aus dieser spaltet sich dann Paranukleïn ab. Man kann die Bildung dieser Kaseïnalbumose am besten verfolgen, wenn man 200 ccm einer Lösung von 20 g Kaseïn in 282 ccm Wasser + 18 ccm 2 %-iger Natronlauge mit 750 ccm Verdauungssalzsäure und 50 ccm einer 1 %-igen salzsauren Pepsinlösung bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach 48 Stunden ist die Umwandlung vollendet. Die Lösung wird durch Salzsäure nur noch schwach getrübt, giebt eine starke Biuretreaktion und, mit Soda neutralisirt und dann mit Essigsäure angesäuert, mit konc. Kochsalzlösung eine starke Fällung, die beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. Nach weiterem 48-stündigem Stehen scheidet sich aus der Albumoselösung Paranukleïn in grossen Mengen kleistrig ab. Bei 48° erfolgt die Umwandlung des Kaseïns in Albumose schon in einer Viertelstunde. Zur Reindarstellung der Albumose sind bisher nur einige Vorversuche angestellt worden. *A. Spieckermann.*

Wilh. Caspari: Ein Beitrag zur Frage nach der Quelle des Milchfettes. — Arch. Physiol. 1899, Supplementband 267—280.

Um festzustellen, ob von dem eingeführten Nahrungsfett und dem Körperfett ein Theil in die Milch übergeht, stellte Verf. Fütterungsversuche mit Jodfett, d. h. einem 1 % Jod enthaltenden Sesamöl an einer Hündin an. Zuvor überzeugte er sich, dass beim Verfüttern einer Jodkaliumlösung das Körperfett kein Jod aufnimmt und dass nach dem Verfüttern von Jodkalium neben sehr fettreicher Nahrung im Milchfett gar kein Jod oder höchstens Spuren davon enthalten sind. In der ersten Versuchsreihe wurde 7 Tage lang an die Hündin Jod-Sesamöl verfüttert, alsdann wurde das Jodfett durch Schmalz ersetzt. Zur Bestimmung des Jodes im Milchfett wurde letzteres mit Aether aus der Milch extrahirt, das Fett verseift, die Fettsäuren getrennt, nochmals verseift und wieder abgeschieden; in den wässerigen Flüssigkeiten wurde das Jod durch Zusatz von Kaliumnitrit freigemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und in dieser Lösung kolorimetrisch bestimmt. Aus dem ermittelten Jod wurde der Gehalt des Milchfettes an Jodfett unter der Voraussetzung berechnet, dass dieses 1 % Jod enthält. Aus der Menge des Jodfettes in der Milch wurde auf die Menge des aus der gereichten Nahrung in die Milch übergegangenen Fettes geschlossen. Dieser Schluss ist wohl nicht ganz richtig, da ein Theil des Jodfettes, wie das gewöhnliche Fett, im

Körper verbrannt wird; thatsächlich enthielten denn auch das Milchserum und das Kaseïn beträchtliche Mengen Jod. Die aus den Versuchen berechneten Zahlen betreffs des aus der Nahrung in die Milch übergegangenen Fettes sind hiernach zu klein; sie sind als Minimalwerthe aufzufassen. Die Untersuchung des Milchfettes an den 6 Tagen der Jodfett-Fütterung ergab folgende Mengen Jodfett in dem Milchfett: 14,64, 23,42, 2,45, 2,99% des gesammten Milchfettes, an den beiden letzten Tagen nur Spuren. Hiernach sind bedeutende Mengen Nahrungsfett, an einem Tage mindestens 23%, in die Milch übergegangen. An den folgenden Tagen wurde an Stelle von Jodfett Schmalz gefüttert; das Milchfett enthielt an 3 Tagen Spuren, 8,03 und 4,05% Jodfett. Dieses Ergebniss ist nur so zu erklären, dass ein Theil des verfütterten Jodfettes im Körper angesetzt worden und nachher, als Jodfett nicht mehr gereicht wurde, in die Milch übergegangen ist. Hierdurch wird also der Uebergang von Körperfett in die Milch bewiesen.

Eine zweite Versuchsreihe, welche mit einer sehr kohlenhydratreichen Nahrung, um das Fett möglichst vor Verbrennung im Körper zu schützen, ausgeführt wurde, führte zu ähnlichen Ergebnissen. Beim Verfüttern von Jodfett enthielt das Milchfett an 6 Tagen 5,72, 22,78, 32,49, 21,01, 25,45 und 12,75% Jodfett. Als dann die Darreichung von Jodfett unterbrochen wurde, enthielt das Milchfett an den folgenden 3 Tagen noch 20,69%, 0,28% und Spuren Jodfett. Dieses letztere Ergebniss ist besonders lehrreich. Aus den Versuchen des Verfassers ergiebt sich, dass sowohl Nahrungsfett als auch Körperfett unmittelbar in Milch übergehen kann, auch bei Verfütterung einer sehr kohlenhydratreichen Nahrung und sogar, wenn es sich um ein pflanzliches, einen fremden Bestandtheil (Jod) enthaltendes Fett handelt. Im Allgemeinen wird vorwiegend das Fett der eingeführten Nahrung für die Milch verwerthet, erst in zweiter Linie kommt das Körperfett in Frage. *K. Windisch.*

Ellenberger: Die Eigenschaften der Eselinmilch. — Arch. Physiol. 1899, 33—52.

Verf. untersuchte in Gemeinschaft mit Seeliger und Klimmer die Milch zahlreicher trächtiger, nicht trächtiger, frischmelkender und güst stehender Eselinnen, insbesondere aber die Milch einer Eselin während eines vollen Jahres. Die Eselinmilch reagirt stets stark alkalisch und behält diese Reaktion auch bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur bei; frisch dem Euter entnommen ist sie stets keimfrei. Beim Stehen setzt sie nur eine sehr schwache Rahmschicht ab. Beim Kochen tritt in der Regel Gerinnung ein. Die Farbe der Eselinmilch ist bläulich grau oder weiss mit einem Stich ins Blaugraue; sie schmeckt süsslich und hat einen eigenthümlichen Geruch, der sich während der Brunst und in späteren Perioden der Trächtigkeit bis zur Widerwärtigkeit steigern kann. Beim Versetzen der Eselinmilch mit Säuren, mit dem neutralen Extrakte der Fundusdrüsen des Magens und mit käuflichem Lab wird das Kaseïn in feinflockiger Form abgeschieden, ebenso beim Zusatz von künstlichem Magensaft; letzterer verdaut das Eselinkaseïn anfänglich bedeutend rascher als das Kuhkaseïn, auch wird dabei kein unlösliches Nukleïn abgeschieden wie bei dem Kuhkaseïn. In Bezug auf die feinflockige Beschaffenheit des abgeschiedenen Kaseïns gleicht die Eselinmilch der Frauenmilch. Bezüglich der Diffusibilität bestehen zwischen Eselin- und Kuhmilch nur geringe Unterschiede. Die Untersuchung der Milch einer Eselin während einer längeren Zeit ergab Folgendes:

I. Die Milch der trächtigen Eselin. Das spec. Gewicht betrug 1,014 bis 1,035, im Mittel 1,030 bis 1,035, selten weniger; Eiweissgehalt: 1,0 bis 1,5%, selten

bis 2,14%; das Eiweiss bestand zu $^{2}/_{3}$ bis $^{3}/_{4}$ aus Kaseïn, zu $^{1}/_{3}$ bis $^{1}/_{4}$ aus Albumin; 10 bis 15% des Stickstoffs kam nichteiweissartigen Stoffen zu. Fettgehalt: 0,55 bis 1,6%, in der Regel 0,7 bis 1,2%, ausnahmsweise kurze Zeit bis 2,51%. Der Milchzuckergehalt betrug Anfangs 5,0 bis 6,7%, später weniger, 3 Wochen vor der Geburt nur noch 3%. Aschengehalt: durchschnittlich 0,4%, davon $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{6}$ in Wasser löslich.

II. Die Milch in den letzten Wochen vor der Geburt. In der dritten Woche vor der Geburt stieg der Eiweissgehalt der Eselinmilch auf 1,74% (1,11% Kaseïn), der Fettgehalt auf 1,5%, der Aschengehalt auf 0,73%; der Milchzuckergehalt sank auf 1,9%. 5 Tage vor der Geburt sah die Milch gelblich, molkenartig aus, sie gerann beim Erhitzen stark und rasch. Ihr Fettgehalt betrug 0,3 bis 0,4%, der Eiweissgehalt 6,46% (4,16% Kaseïn), der Milchzuckergehalt 6,48%, der Aschengehalt 0,6%; davon war $^{1}/_{3}$ in Wasser löslich. Die Milch wurde ohne Nukleïnrückstand verdaut; sie reagirte alkalisch und wurde beim Stehen an der Luft erst nach 8 Tagen deutlich sauer.

III. Kolostrum. Die am Tage der Geburt gewonnene Milch reagirte stark alkalisch; spec. Gewicht 1,039, Fett 2,8%, Milchzucker 6,1%, Asche 0,7%, Eiweiss 3,8%, davon 2,97% Kaseïn. Am 2. Tage nach der Geburt gewonnene Milch: spec. Gewicht 1,035, Fett 1,15%, Milchzucker 6,0%, Asche 0,65% (davon $^{1}/_{5}$ in Wasser löslich), Eiweiss 2,50%, davon 2,14% Kaseïn. Die Milch vom 4., 7. und 9. Tage nach der Geburt zeigte folgende Zusammensetzung: Fett 1,05, 1,6 und 1,2%, Gesammteiweiss 2,81, 2,62 und 2,43%, Kaseïn 2,16, 2,00 und 1,82%; spec. Gewicht 1,037, 1,035 und 1,034. Vom 9. Tage ab sanken Fett- und Eiweissgehalt rasch; am 13. Tag nach der Geburt wurden nur 0,2% Fett und 1,6% Eiweiss gefunden.

IV. Die Milch nicht trächtiger Eselinnen. Spec. Gewicht 1,030 bis 1,050; Gesammteiweiss 1,08 bis 2,00%, in der Regel 1,3 bis 1,6%; Kaseïn 0,8 bis 1,5%, Milchzucker 5 bis 6%. Der Fettgehalt war in den ersten Monaten nach der Geburt, abgesehen von den ersten 11 Tagen, sehr klein, 0,1 bis 0,6%; später stieg er wieder auf 1 bis 2%, bisweilen darüber. Die zuletzt gemolkene Milch war stets am fettreichsten. Während einer katarrhalischen Erkrankung der Eselin stieg der Fettgehalt der Milch auf 9 bis 13% und sank nach der Genesung auf 0,4%.

Die wiederholte Untersuchung der Milch von 5 anderen Eselinnen hatte folgende Ergebnisse: spec. Gewicht 1,030 bis 1,060; Eiweiss 1,24 bis 1,72%; Milchzucker 5,9 bis 6,4%; Fett 0,15 bis 1,7%; Asche 0,3 bis 0,4%. Die Reaktion war stets alkalisch. Die Eselinmilch ist charakterisirt durch einen geringen Fettgehalt, einen der Frauenmilch ähnlichen Gehalt an Gesammteiweiss, hohen Gehalt an Milchzucker und Albumin sowie durch das Fehlen von Nukleïnsubstanzen. *K. Windisch.*

E. Ramm und **E. Möller**: Fütterungsversuche mit Illipenusskuchen an Milchkühe. — Milch-Ztg. 1899, 28, 145—147.

Dieselben Versuche wie mit Brauerschlempe veranstalteten die Verff. auch mit Illipenusskuchen. Die Versuchsanordnung blieb die gleiche. Die Illipenuss wird von verschiedenen Bassia-Arten gewonnen, deren Heimath Borneo, Indien und die Gegend des Senegal ist. Der Illipenusskuchen enthält nach einer Analyse der Versuchsstation zu Bonn: 8,75% Wasser, 8,75% Proteïn, 19,90% Fett, 47,45% Kohlenhydrate, 9,75% Rohfaser und 5,40% Asche. Von den 8 Versuchskühen verweigerte eine die Annahme dieses Futtermittels. Die Ergebnisse der Versuche mit den 7 übrigen Kühen waren, soweit sie sich auf die Beschaffenheit der Milch beziehen, folgende:

	Erdnusskuchen	Illipenusskuchen
Milchmenge für Kuh und Tag	13,837 kg	13,139 kg
Spec. Gewicht der Milch	1,03121	1,03063
Trockensubstanz in der Milch	12,089 %	12,098 %
Fett in der Milch	3,351 -	3,478 -

Der Illipenusskuchen steht hiernach dem Erdnussmehl in der Wirkung sehr nahe und ist als ein brauchbares und wirksames Futter für Milchkühe zu bezeichnen.

A. Bömer.

E. Ramm und **E. Möller**: 1. Fütterungsversuche mit Palmkern-Illipekuchen an Milchkühe. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 225—226. 2. Fütterungsversuche mit Tropon an Milchkühe. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 241—243.

Die Versuche schliessen sich in Anlage und Ausführung ganz an die früher beschriebenen an. Auf 1000 kg Lebendgewicht wurden zunächst 6 kg Erdnussmehl und dann 6 kg Palmkern-Illipekuchen bezw. 6 kg Tropon verfüttert. Die Palmkern-Illipekuchen wurden durch gemeinsame Verarbeitung von $^2/_3$ Palmkernen und $^1/_3$ Illipenüssen zu Oel gewonnen; das verwendete Tropon enthielt 84,85 % Eiweiss, dem unter Annahme einer Verdaulichkeit von 90 % 76,32 % verdauliches Eiweiss entsprechen.

Aus den Mittelzahlen von 7 Kühen ergiebt sich für die Verfütterung von Palmkern-Illipekuchen gegenüber dem Erdnussmehl eine bedeutende Erhöhung des Körpergewichtes und eine Verringerung der fettfreien Trockensubstanz der Milch, während die Milchmenge keiner Veränderung unterworfen ist. Die Mittelzahlen von 8 mit Tropon gefütterten Kühen zeigen gegenüber denen der Erdnussmehlperiode eine Erhöhung des spec. Gewichtes der Milch, aber eine auffallende Verminderung ihres Fettgehaltes um 0,419 %. Die erhaltenen Mittelzahlen sind folgende:

	Versuche mit Palmkern-Illipekuchen		Versuche mit Tropon	
	Erdnusskuchen	Palmkern-Illipekuchen	Erdnusskuchen	Tropon
Milchmenge für Tag und Kuh . . .	13,309 kg	13,019 kg	12,708 kg	12,924 kg
Spec. Gewicht der Milch	1,031406	1,030297	1,031633	1,032581
Trockensubstanz in der Milch . . .	12,126 %	11,833 %	11,966 %	11,708 %
Fett in der Milch	3,337 -	3,329 -	3,163 -	2,744 -

A. Spieckermann.

E. Ramm: Fütterungsversuche bei Milchkühen.

Versuche mit Maiskeimmelasse. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 641—642.

Die angestellten Fütterungsversuche mit Maiskeimmelasse und Erdnusskuchen bilden die Fortsetzung der früher angestellten Versuche (Vergl. diese Zeitschr. 1899, **2**, 234 und 860 sowie die vorstehenden Referate.) und ergaben im Mittel der 5 Versuchskühe folgende Zahlen:

	Erdnusskuchen	Maiskeimmelasse
Milchmenge für Kuh und Tag	12,082 kg	11,576 kg
Spec. Gewicht der Milch	1,03152	1,03176
Trockensubstanz in der Milch	12,19 %	12,35 %
Fett in der Milch	3,37 -	3,45 -
Trockensubstanz für Kuh und Tag . .	1,474 kg	1,428 kg
Fett für Kuh und Tag	0,408 -	0,398 -

Versuche mit Maiskleber. — Milch-Ztg. 1899, 28, 658—660.

Die mit Maiskleber und Erdnusskuchen angestellten Fütterungsversuche hatten im Mittel der 5 Versuchskühe folgendes Ergebniss:

	Erdnusskuchen	Maiskleber
Milchmenge für Kuh und Tag . . .	12,460 kg	13,250 kg
Spec. Gewicht der Milch	1,03136	1,03190
Trockensubstanz in der Milch	12,18 %	12,15 %
Fett in der Milch	3,39 -	3,26 -
Trockensubstanz für Kuh und Tag . .	1,516 kg	1,610 kg
Fett für Kuh und Tag	0,423 -	0,432 -

Versuche mit Rohzucker. — Milch-Ztg. 1899, 28, 673—674.

Die mit Rohzucker und Erdnusskuchen angestellten Fütterungsversuche, bei denen der Ersatz von 6 kg Erdnusskuchen durch 6 kg Rohzucker, mithin eine normale Fütterung mit einer sehr eiweissarmen, verglichen wurden, ergaben im Mittel der 5 Versuchskühe:

	Erdnusskuchen	Rohzucker
Milchmenge für Kuh und Tag	12,335 kg	11,475 kg
Spec. Gewicht der Milch	1,03141	1,03170
Trockensubstanz in der Milch	12,18 %	11,93 %
Fett in der Milch	3,37 -	3,11 -
Trockensubstanz für Kuh und Tag . .	1,500 kg	1,367 kg
Fett für Kuh und Tag	0,414 -	0,356 -

A. Bömer.

E. Ramm: Zusammenfassende Ergebnisse der in der Akademischen Gutswirthschaft Poppelsdorf im Winter 1898/99 mit einigen neuen Kraftfutterstoffen ausgeführten Fütterungsversuche. — Milch-Ztg. 1899, 28, 817—819.

Aus den Gesammtresultaten der mit neun verschiedenen Kraftfuttermitteln hintereinander angestellten Fütterungsversuche (Vergl. diese Zeitschr. 1899, 2, 234 und 860 sowie die vorstehenden Referate.) mit je einer trennenden Erdnussperiode ergiebt sich Folgendes: Der Fettgehalt der Milch in den 11 Erdnussperioden belief sich bei 5 Kühen mit geringen Schwankungen auf 3,387 %. Ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt der Rationen an Futterfett und dem Fettgehalt der Milch war nicht erkennbar. Was den Proteïngehalt des Futters betrifft, so lieferte der mit 2,10 kg an zweitletzter Stelle stehende Illipekuchen die fettreichste Milch (3,512 %), während in der Rohzuckerration mit 1,70 kg Proteïn sowohl was Milchmenge als Fettgehalt (3,113 %) betrifft, die untere Grenze unterschritten scheint. Auffallend war das ausserordentliche Sinken des Fettgehaltes (2,816 %) während der Troponperiode mit 6,28 kg Proteïn. Die specifische Wirkung eines Futters bei ganz normaler Zusammensetzung zeigte die Brauereischlempe mit einem Milchfettgehalt von 3,198 % bei hoher Milchmenge. *A. Spieckermann.*

Maiskeimmelasse als Futter für Milchvieh. — Milch-Ztg. 1899, 28, 595—597.

Nach den von der Versuchsstation der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schlesien in Breslau angestellten Fütterungsversuchen hat die Maiskeimmelasse gegenüber der Fütterung mit Futterrüben und Weizenkleie keine wesentliche Veränderung in der Milchmenge und im Fettgehalt hervorgerufen. *A. Bömer.*

C. Moser und J. Käppeli: Einfluss verschiedener Rückstände der Oelfabrikation (Sesam-, Erdnuss-, Leinkuchen und Baumwollsaatmehl) auf Menge und Beschaffenheit der Milch und das Lebendgewicht des Milchviehes. — Jahresbericht der Landwirthschaftlichen Schule Rütti für 1898/99, 48; Molkerei-Ztg. Berlin 1900, **10**, 51—52.

Es zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede bei der Verwendung obiger Futtermittel sowohl hinsichtlich des Lebendgewichtes, wie bezüglich der Menge und Beschaffenheit der Milch. *A. Bömer.*

O. Hagemann: Beiträge zur rationellen Ernährung der Kühe. — Landw. Jahrb. 1899, **28**, 485—534.

Es wurden im Winter 1897/98 mit zwei Kühen Fütterungsversuche angestellt, um festzustellen, ob, wie Soxhlet angegeben hat, fettreichere Fütterung eine fettreichere Milch erzeugt. Fütterung, verdautes Fett, Milchmenge und Milchfettmenge waren in den 5 ersten Perioden folgende:

	1	2	3	4	5
Periode	Malzkeime	Erdnussmehl und Kakaoschalenmelasse	Leinkuchenmehl	Malzkuchenmehl	Malzkeime
Verdautes Fett . . .	42	218	456	556	7 g
Milchmenge im Tage .	10,79	9,02	10,15	6,79	3,43 kg
Fettgehalt der Milch .	3,476	4,577	3,545	3,063	3,631 %

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass fettreicheres Futter auf die Produktion von Milchfett keinen Einfluss hat, und dass manche Futtermittel gewisse Reizstoffe enthalten müssen, welche sowohl auf Erhöhung der Milchmenge, als auch des Fettgehaltes hinwirken. In einer sechsten Periode wurden ausser Malzkeimen täglich 500 ccm Sesamöl, mit 50 g Soda im Trinkwasser emulgirt, verfüttert. Die Sesamölemulsion wurde von den Thieren nur wenige Tage genommen. Es wurden in dieser Periode 422 bezw. 471 g Fett verdaut, und der Milchfettgehalt stieg von 3,630 auf 4,115 %; doch sank die Milchmenge um 0,72 kg, sodass eine Erhöhung der Milchfettproduktion durch Oelverfütterung nicht zu konstatiren war. Das Milchfett gab die Sesamölreaktion nicht. *A. Spieckermann.*

Martin Paulus: Vergleich der Milchergiebigkeit im Thale zu der auf der Alp. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 419—420.

Die Milch von 38 Kühen der Oberinnthaler Rasse wurde bei Weidegang im Thale (520 m) und auf der Alp (1600 m) einer vergleichenden Analyse unterworfen. Es wurden folgende Mittelzahlen erhalten:

	Milchmenge	Spec. Gew.	Trockensubst.	Fett	Gesammttrockensubst. in der ermolk. Milch	Wirklicher Mehrertrag an Gesammttrockensubst. der einzelnen Kühe auf der Alp
Im Thale	4,60 l	1,0310	12,84 %	4,02 %	0,5716 kg	—
Auf der Alp	6,22 -	1,0319	13,13 -	4,08 -	0,8026 -	8,7782 kg

A. Spieckermann.

Erhebungen über die quantitative und qnalitative Milchleistung des schweizerischen Braunviehes. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 691—92.

Die Untersuchungen wurden zwei Jahre lang an einer nicht auserlesenen Herde von 30 bis 36 Stück angestellt. Der Fettgehalt schwankte von 3,13 bis 3,96 % mit einem Mittel von 3,62 %. Für die durch die Laktation bedingten Veränderungen wurden an

20 Kühen in der Weise Mittelwerthe festgestellt, dass jede Laktation in zwanzig gleiche Zeitabschnitte getheilt und die Mittelwerthe der sich entsprechenden Abschnitte berechnet wurden. Diese Zahlen sind unabhängig von Individualität, Fütterung und sonstigen Einflüssen. *A. Spieckermann.*

H. Droop Richmond: Zusammensetzung von Milch und Molkereiprodukten. Analyst 1899, **24**, 197—201.

Aus 29707 im Jahre 1898 untersuchten Milchproben ergaben sich folgende Mittelwerthe:

	Spec. Gew.	Trockensubst.	Fett
Morgenmilch	1,0322	12,53 %	3,63 %
Abendmilch	1,0318	12,94 -	4,04 -
Mittel	1,0320	12,73 -	3,83 -

Die gefundenen Mittelwerthe von 50 vollständig analysirten Milchproben sind folgende:

	Spec. Gew.	Trockensubst.	Proteïn	Fett	Zucker	Asche
Morgenmilch	1,0325	12,32 %	3,43 %	3,44 %	4,71 %	0,74 %
Abendmilch	1,0322	12,71 -	3,39 -	3,90 -	4,69 -	0,73 -

Die Mittelwerthe für 5 Proben abnormer Milch, die aus demselben Stall zu verschiedenen Zeiten entnommen wurden und sich durch niedrigen fettfreien Rückstand auszeichnen, sind folgende:

Spec. Gew.	Trockensubst.	Proteïn	Fett	Zucker	Asche
1,0290	12,45 %	3,60 %	4,26 %	3,78 %	0,81 %

Der ganze Mindergehalt der Milch entfällt auf den Milchzucker. Das Vieth'sche Verhältniss Zucker : Proteïn : Asche = 13 : 9 : 2 ist in den obigen Analysen normaler Milch mit 12,8 : 9,3 : 2 erreicht.

Zur Prüfung der Hypothese von Storch, dass jedes Milchfettkügelchen von einer zuckerfreien proteïnreichen Hülle umgeben sei, wurden Rahm und abgerahmte Milch mit folgendem Ergebnisse analysirt:

	Rahm	Entrahmte Milch	Entrahmte Milch berechnet für 6,77 % fettfreien Rückstand
Trockensubstanz	36,06 %	9,41 %	—
Fett	29,29 -	0,12 -	—
Zucker	3,47 -	4,81 -	3,49 %
Proteïn	2,76 -	3,70 -	2,69 -
Asche	0,54 -	0,78 -	0,59 -
Fettfreie Trockensubstanz	6,77 -	9,29 -	6,77 -

Die fettfreien Rückstände von Rahm und Milch sind also procentig gleich zuckerreich.

Für Butter wurden folgende Grenz- und Mittelzahlen gefunden:

	Wasser			Refraktometergrade bei 35°		
	Maximum	Minimum	Mittel	Maximum	Minimum	Mittel
englische, frisch	14,41	11,96	13,21	47,2°	44,9°	46,0°
englische, gesalzen	14,29	12,27	13,22			
französische, frisch	18,72	13,13	15,48	46,1°	44,6°	45,4°
dänische, gesalzen	15,62	9,97	13,32	46,0°	45,1°	45,6°

Eine Butterprobe zeigte bei 35° im Refraktometer 43,8°; ihre Reichert'sche Zahl war 15,8.

Drei Analysen des im Separator sich absetzenden „Schlammes“ ergaben folgende Zahlen:

Trocken-substanz	Fett	Milchrückstand, berechnet	Andere fettfreie Rückstände	Asche	Phosphorsäure (P_2O_5)
29,2 %	1,3 %	7,2 %	17,5 %	3,2 %	1,28 %
27,5 -	4,1 -	7,4 -	13,7 -	2,3 -	0,94 -
26,4 -	3,9 -	7,5 -	12,8 -	2,2 -	0,91 -

A. Spieckermann.

K. Kuleschi und M. Bjalobrsheski: Neue Arten von Milchpulver. — Farmazeft 1899, 7, 1128; Chem. Ztg. 1899, 23, Rep. 363.

Es wurden die Präparate „Ideal“ von Streckaisen und das Milchpulver von Gwintschewski analysirt.

	Ideal	Gwintschewski
Wasser	2,15 %	4,28 %
Eiweiss	11,15 -	5,61 -
Lösliches Eiweiss	6,48 -	0,25 -
Stickstoffhaltige Körper (Nichteiweiss)	0,54 -	4,06 -
Fett	8,62 -	0,42 -
Kohlenhydrate	75,32 -	85,46 -
Rohfaser	0,29 -	0,43 -
Wasserlösliche Stoffe	48,12 -	34,67 -
Mineralstoffe	2,57 -	0,32 -

Zusammensetzung der Asche des Milchpulvers „Ideal“.	
Eisenoxyd	0,26 %
Thonerde	6,20 -
Kalk	14,28 -
Magnesia	7,70 -
Kali	33,61 -
Natron	0,68 -
Phosphorsäure	27,10 -
Kieselsäure	10,26 -
Schwefelsäure	Spuren.

A. Spieckermann.

Ernst Bloch: Ueber das Kaseon, ein neues Eiweisspräparat. — Fortschr. d. Medicin 1899, 17, 461—463.

Das aus Magermilch hergestellte Kaseon (Siebold's Milcheiweiss) bildet ein griesliches Pulver von schwach gelblicher Farbe. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, quillt mit kaltem Wasser zu einer Gallerte und löst sich in heissem Wasser fast vollständig zu einer opalisirenden, trüben Flüssigkeit. Bei der Ernährung Kranker bewährte sich das Kaseon sehr gut. Bis zu 70 g täglich wurden gern und ohne Widerwillen längere Zeit genommen, ohne dass irgend welche Nebenerscheinungen zu Tage traten. Auch die Ausnützungsversuche führten zu günstigen Ergebnissen. In einem ersten Versuche wurden in einer 6-tägigen Periode täglich 97,43 g Eiweiss verabreicht, davon 42,08 g in der Form von Kaseon; ausgenützt wurden 93,4 % des Eiweisses, gegen 91,5 % in der Vorperiode und 93,9 % in der Nachperiode bei gemischter Kost. Bei einem zweiten Versuch wurde ebenfalls fast die Hälfte des Eiweisses als Kaseon gegeben; es wurden ausgenützt: in der Kaseonperiode 90,7 %, in der Vorperiode 87,9 %, in der Nachperiode 92,9 % des eingeführten Eiweisses. Dritter Versuch: In einer viertägigen Periode wurden 100,5 g Eiweiss, davon 96,45 g, also fast alles, in der Form von Kaseon gegeben. Die Ausnutzung betrug: in der Kaseonperiode 95,4 %, in der Vorperiode 92,7 %, in der Nachperiode 91,4 % des eingeführten Eiweisses.

K. Windisch.

W. Prausnitz: Ueber ein neues Eiweisspräparat (Siebold's Micheiweiss). — Münch. medic. Wochenschr. 1899, 46, 849—853.

Das Siebold'sche Milcheiweiss wird dargestellt, indem die aus der Magermilch gewonnenen Eiweisskörper mit einer geringen, eben zur völligen Lösung ausreichenden Menge Natriumbikarbonat in einer Knetmaschine bei 70 ° C., nöthigenfalls unter Zuleitung von Kohlensäure, verarbeitet werden. Die Masse wird in einer Maschine zu

einem fast trockenen Pulver zerkleinert, das auf flachen Hürden rasch getrocknet wird. Die Trockensubstanz des Milcheiweisses enthält etwa 13 % Stickstoff und 8 % Asche. Das Präparat ist ein schwach gelblich gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in heissem Wasser sich löst oder eine Gallerte bildet. Die erste Stoffwechselversuchsreihe wurde mit Milcheiweissbrot an drei Personen ausgeführt. Es wurden unverdaut im Koth ausgeschieden 3,42, 3,19 und 2,64 %, im Mittel 3,18 % der mit der Nahrung eingeführten organischen Substanz, sowie 6,46, 6,52 und 6,02 %, im Mittel 6,33 % des eingeführten Stickstoffes. Die Ausnutzung war somit sehr gut. In einer zweiten Versuchsreihe wurden zwei Personen zuerst mit Fleisch, dann mit einer entsprechenden Menge Milcheiweiss und zuletzt wieder mit Fleisch ernährt. Die Versuche hatten folgendes Ergebniss:

Bezeichnung der Periode	Es wurden unverdaut im Koth ausgeschieden				Stickstoffbilanz	
	im ersten Versuch		im zweiten Versuch			
	organische Substanz %	Stickstoff %	organische Substanz %	Stickstoff %	im ersten Versuch %	im zweiten Versuch %
5-täg. Fleisch-Vorperiode	3,08	7,62	3,40	8,19	— 0,53	— 0,21
3 - Milcheiweiss-Periode	3,63	7,18	3,76	8,07	+ 0,69	+ 0,44
3 - Fleisch-Nachperiode	3,21	7,73	3,09	6,15	— 0,26	— 0,51

Hiernach hat sich das Milcheiweiss als Ersatz für Fleisch gut bewährt; es übertrifft sogar das Fleisch noch etwas in Bezug auf Ausnutzung und Stickstoffansatz im Organismus. Das Milcheiweiss wurde gern genommen und gut vertragen. Wegen seiner guten Eigenschaften und seines billigen Preises wird das Siebold'sche Milcheiweiss an die Spitze aller bisher vorkommenden ähnlichen Nährpärparate gestellt.

K. Windisch.

Wilh. Caspari: Die Bedeutung des Milcheiweisses für die Fleischbildung. Ein Beitrag zur Lehre von der verschiedenen Werthigkeit der Eiweisssubstanzen für die Ernährung. Vorläufige Mittheilung. — Fortschr. d. Medicin 1899, **17**, 464—466.

Ein Stoffwechselversuch mit Siebold's Milcheiweiss an einem Hunde ergab Folgendes: Während der Fleischmehl-Vorperiode (15 Tage) blieben im Durchschnitt täglich 6,58 % des Stickstoffes unverdaut im Koth; es wurden nach Ausweis des im Harn gefundenen Stickstoffes im Körper angesetzt in den ersten 6 Tagen täglich durchschnittlich etwa 124 g Fleisch, während der folgenden 5 Tage täglich durchschnittlich etwa 57,6 g Fleisch und während der letzten 8 Tage täglich durchschnittlich etwa 25,8 g Fleisch. In der Milcheiweissperiode wurden während der ersten 4 Tage durchschnittlich 9,4 %, während der letzten 8 Tage durchschnittlich 7,2 % des dargereichten Stickstoffes nicht verdaut; im Körper angesetzt wurden während der ersten 4 Tage täglich durchschnittlich etwa 21,6 g Fleisch, während der letzten 8 Tage täglich durchschnittlich etwa 84,0 g Fleisch. In der Fleischmehl-Nachperiode (10 Tage) blieben 6,55 % des eingeführten Stickstoffes unverdaut; ein Fleischansatz war nicht mit Sicherheit nachweisbar, es stellte sich vielmehr Stickstoff-Gleichgewicht her. Das Körpergewicht nahm während des Vorversuches täglich um 57,9 g, während der Milcheiweissperiode täglich um 100 g zu und blieb in der Nachperiode konstant. Aehnliche Ergebnisse lieferte ein Stoffwechselversuch am Menschen. Während der Vorperiode

ohne Milcheiweiss (2 Tage) wurden 11,4 % des Stickstoffes der Nahrung nicht verdaut und täglich etwa 28,8 g Fleisch im Körper angesetzt. Während der Milcheiweissperiode (3 Tage) fanden sich 5,4 % des Nahrungsstickstoffes unverdaut im Koth und es wurden täglich etwa 76 g Fleisch angesetzt. Während der Nachperiode ohne Milcheiweiss (2 Tage) wurden 4,5 % des eingeführten Stickstoffes nicht verdaut und der Fleischansatz belief sich täglich auf etwa 48,4 g. Nach beiden Versuchsreihen übertrifft das Milcheiweiss in Bezug auf die Grösse des Fleischansatzes das Muskelfleisch nicht unbeträchtlich. *K. Windisch.*

Nicolas Georgiadès: Chemische Studie über „Laben". — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **9**, 519—521.

„Laben", ein alltägliches Nahrungsmittel in Syrien, ist ein durch ein besonderes Ferment koagulirtes Milcherzeugniss aus Kuh- oder Ziegenmilch. Die Herstellung geschieht folgendermaassen:

Am ersten Tage säuert und koagulirt die Milch und unter Entweichen von Kohlensäure bilden sich aus dem Milchzucker Essigsäure und Milchsäure, deren Gehalt beträgt in 100 ccm:

	Essigsäure	Milchsäure
Nach 12 Stunden	0,055 g	0,726 g
- 24 -	0,065 -	1,071 -
- 48 -	0,084 -	1,374 -

Nach dem dritten Tage ist das Präparat infolge Eintretens der Buttersäuregährung nicht mehr geniessbar.

Im Laben bilden sich ferner geringe Mengen Alkohol (0,35 g in 3-tägigem), Glycerin und Pepton.

Die Fermentation des „Laben" wird verursacht durch zwei aërobe Stäbchen, ein kleines, dickes von 1,5—2 μ Länge und 0,5 μ Breite und ein grösseres von 3—8 μ Länge und 0,6—0,8 μ Breite. Die Stäbchen finden sich einzeln oder in Reihen von 2 oder 3, selten von 4 Individuen.

Die Stäbchen wachsen weder auf Gelatine noch auf Agar (gélose), noch auf Kartoffeln. Das Ferment ist daher verschieden vom Milchsäurebacillus.

Laben ist vom Kephir in Aussehen und Konsistenz verschieden. Laben ist dick und enthält reichliches Kaseïngerinnsel, welches erst am 6. oder 7. Tage zu verschwinden beginnt, während beim Kephir, dessen Ferment ein anderes ist, das abgeschiedene Kaseïn sich sogleich bei der Herstellung wieder aufzulösen beginnt, wodurch die Milch alsbald dünnflüssig wird.

Die etwa eintretende Buttersäuregährung ist eine Nebenerscheinung, verursacht durch Keime aus dem Staube der Luft. *A. Bömer.*

H. Timpe: Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch und der Nachweis von Verfälschungen derselben. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 1040—1043.

Verf. stellt an der Hand von Analysen der normalen Milch von 21 Kühen verschiedenster Rasse Gesetzmässigkeiten zwischen den einzelnen Bestandtheilen fest, um so ein Mittel zum Nachweis von Verfälschungen unter Umgehung der Stallprobe zu erlangen. Bei einem Fettgehalt von 1,03—6,39 % schwankt der Zuckergehalt von 4,41—5,00 %, der Aschengehalt von 0,64—0,78 %, sodass Zucker und Asche als an-

nähernd konstant in ihren Werthen und unabhängig von den Fettschwankungen zu betrachten sind. Dagegen steigt der Gehalt an Proteïn mit dem des Fettes, aber nur von 2,37—4,26 %. Die Zunahme des Fettes beträgt überall annähernd das Dreifache von der des Proteïns. Unter Berücksichtigung dieser Konstanz leitet Verf. für Fett F) und Proteïn (P) die Gleichung $P = 2 + 0,35 . F$ ab. Die gefundenen und berechneten Werthe für P weichen meist nur bis 0,05 %, nur in 3 Fällen bis 0,12 % von einander ab. Die Gleichung gilt nur für normale Milch; die Milch kranker und gemästeter Thiere zeigt einen einseitig erhöhten Fettgehalt. Für normale Mischmilch wird der gefundene Proteïngehalt vom berechneten (Proteïndifferenz D) kaum um mehr als 0,06 % abweichen, während Zucker und Asche innerhalb 4,4—5,0 % schwanken. In der Praxis würde man folgende Fälle zu unterscheiden haben:

1. Zucker und Asche normal.
   a) Proteïndifferenz in den Grenzen von $\pm$ 0,06: Verfälschung nicht nachweisbar.
   b) Proteïndifferenz grösser als + 0,06: Entrahmung.
   c) Proteïndifferenz grösser als — 0,06: Milch künstlich mit Fett angereichert.
2. Zucker (Z) und Asche sinken bis auf oder unter das Minimum.

Unter Annahme eines mittleren Zuckergehaltes von 4,7 % berechnet man nach der Gleichung $x = \frac{4,7 . F}{Z}$ den Fettgehalt und $y = \frac{4,7 . P}{Z}$ den Proteïngehalt vor der Wässerung.

a) Die so berechneten Werthe von Fett und Proteïn stehen annähernd in den durch die Gleichung $P = 2 + 0,35 . F$ gegebenen Beziehungen: Einfacher Wasserzusatz.

Die auf 100 Theile Milch zugesetzte Wassermenge ist $W = \frac{- D . 100}{P - 0,35 F}$.

b) Die Beziehungen zwischen F und P bestehen nicht sondern D ist positiv: Ausser Wasserzusatz noch Entrahmung. *A. Spieckermann.*

H. Timpe: Die analytischen Methoden der Milchuntersuchung und ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Untersuchung auf Trockensubstanz, Fett und Asche. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 413—416.

Ein Gooch-Tiegel von 45 mm Höhe und 40 mm grösster Weite wird mit feinfaserigem Asbest bis zu 1 cm vom Rande mässig fest gestopft, geglüht und gewogen. Auf die Oberfläche der Asbestpackung werden ca. 5 ccm Milch gebracht, der Tiegel wird, nöthigenfalls mit aufgelegtem Deckel, sehr schnell gewogen, so in den Trockenschrank gestellt, dass der Boden auf einer Oeffnung der durchlochten Schrankplatte steht, und bei 100—102° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, die in 4—5 Stunden erreicht wird. Der Tiegel wird dann in einem Soxhlet-Apparat von entsprechenden Dimensionen mit Aether extrahirt, wobei er, um ein Hineinfallen von Fremdkörpern aus dem Kühlerrohr zu vermeiden, mit Fliesspapier bedeckt wird. Nach vollendeter Extraktion wird der Tiegel über der vollen Bunsen-Flamme unter Schräglegen eine Stunde lang tüchtig geglüht. Der Tiegel kann 2—3 mal hinter einander benutzt werden, muss dann aber mit Salzsäure und heissem Wasser ausgewaschen werden.

Die Werthe für die 3 Bestimmungen stimmen sowohl mit den nach den sonstigen gewichtsanalytischen Methoden (Sand, Papier) erhaltenen, als auch unter sich vollkommen überein. *A. Spieckermann.*

K. Hittcher: 1) Bestimmung von Fett und Wasser in Rahm und Butter mit den neuen Prüfern des Gerberschen Acidbutyrometers.

2) Untersuchungen über den Nahm'schen Fettbestimmungsapparat. — Bericht über die Thätigkeit der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen zu Kleinhof-Tapiau während des Jahrganges 1898—99, 5—12.

1) Die Bestimmungen wurden mit 5 g Substanz in den neuen Gerberschen Becherchen ausgeführt. Die Abweichungen betrugen bei Fettbestimmungen im Rahm im Mittel gegen die Methode von Adams 0,098% (+0,61 bis —0,49%), gegen die von Soxhlet 0,14% (+0,15 bis —0,30%), bei Fettbestimmungen in der Butter gegen die gewichtsanalytische Methode 0,114% (+1,19 bis —0,96%), bei Wasserbestimmungen in der Butter 0,233% (+1,33 bis —0,95%).

2) Die mit dem Nahm'schen Milchprüfer gefundenen Werthe für Fett waren durchweg niedriger als nach andern Methoden, und zwar im Mittel gegenüber Adams um 0,157%, Soxhlet um 0,131%, Gerber um 0,180%. Die Differenzen verringerten sich, wenn der Prüfer einige Minuten in 60° C warmes Wasser gestellt wurde. Die mit verschiedenen Instrumenten erhaltenen Werthe differirten häufig um mehr als 0,10%. *A. Spieckermann.*

G. D. Macdougald: Apparat zur schnellen Analyse der Milch. — Journ. Soc. Chem. Industr. 1899, 18, 235—238.

Die Fettbestimmung erfolgt nach der Methode von Leffmann-Beam in folgenden neuen Apparaten:

Fig. 21 stellt die Milchpipetten dar. Das weitere Ansatzrohr A dient zum Einfüllen der Milch und der andern Flüssigkeiten, das engere B zur Verbindung mit einem Aspirator und zur Aufnahme der Fettschicht; das letztere ist nicht kalibrirt.

Fig. 22 ist ein Säureeinfüllungsapparat. Die Säure gelangt durch das gemeinsame Rohr A in die Säurekugeln B, der Ueberschuss läuft bei C ab. Durch Drehung der Kugeln um eine längs DD verlaufende Achse wird die Säure durch die Oeffnungen DD in die Milchpipetten gefüllt, wie man dies für eine Kugel in Fig. 23 sieht. Die Mischung der Flüssigkeiten in der Milchpipette erfolgt mittelst eines bei D an das gemeinsame Verbindungsrohr C gekuppelten Aspirators. C wird am andern Ende durch einen kurzen Quecksilberfaden D geschlossen und ist mit den Milchpipetten durch Kautschukschläuche AA verbunden, in welche bei B ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr E eingelassen ist. Die Röhrchen werden in eine mittelst eines Wassermotors getriebene Centrifuge gebracht, in deren oberen, durch eine Wand abgetheilten Raum Wasserdampf eingeleitet wird.

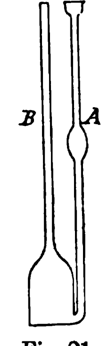


Fig. 21.

Zur Ablesung der Länge der Fettschicht in der Kapillare der Milchpipette dient ein besonderer Apparat, der ein Bild der Fettschicht auf eine Skala wirft.

Die Versuche werden in folgender Weise ausgeführt:

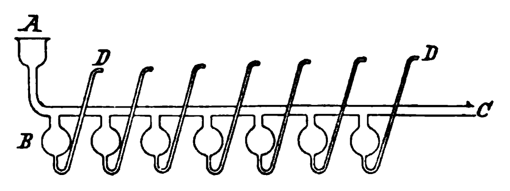


Fig. 22.

In die mit dem saugenden Aspirator verbundenen Milchpipetten wird eine abgemessene Menge Milch gefüllt. Der Amylalkohol kann vorher, gleichzeitig oder nach

Zusatz der Säure hinzugegeben werden. Aus dem unterdessen gefüllten Säureapparat fliesst dann unter fortwährendem Durchsaugen von Luft die Säure in die Pipetten. Diese werden nach erfolgter Mischung vom Aspirator gelöst und mit einer verdünnten Schwefelsäure von höherem spez. Gewicht als die Milchmischung gefüllt. Die fetthaltige Mischung tritt in den oberen Theil der Pipetten. Sie werden nun 3 Minuten lang bei 500 bis 600 Umdrehungen und 90° C. centrifugirt und dann schnell im Ablese-Apparat beobachtet. Dies geht so schnell, dass Abkühlung nicht eintritt.

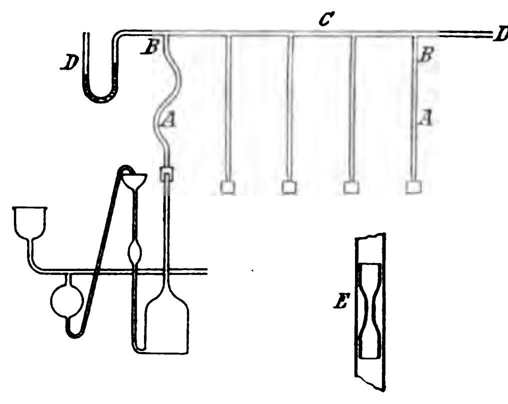


Fig. 23.

Die Kalibrirung der Milchpipetten geschieht mit einer Milch von vorher genau bestimmtem Fettgehalt in der eben beschriebenen Weise. Da die Skala sich mit Verwendung neuer Reagentien ändert, so empfiehlt es sich, grosse Mengen von Säure und Alkohol vorräthig zu halten. Jede Pipette erhält ihre besondere Skala, die erst nach 8 bis 10 Versuchen als definitiv betrachtet wird. Die Resultate stimmen auch bei Verwendung von 3—5 ccm Milch mit den nach der Methode von Adams erhaltenen bis auf 0,1 % überein. *A. Spieckermann.*

A. Leys: Nachweis von zur Konservirung zugesetzten Alkalichromaten in der Milch. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 337—340.

Vorprobe. 50 ccm Milch werden in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft und bei Rothgluth verascht. Bei Anwesenheit von mehr als $^1/_{100000}$ Chromat in der Milch ist die Asche schwach gefärbt. Bei Befeuchtung der Asche mit konc. Schwefelsäure färbt sich letztere gelbroth, während gleichzeitig rothbraune Dämpfe von Chromoxychlorid entweichen.

Hauptprobe. 100—150 ccm Milch werden in einer grossen Porzellanschale verascht. Die Asche wird mit einigen ccm destillirtem Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und das Filtrat zu folgenden 3 Proben benutzt:

1. 5 ccm konc. reine Salzsäure, denen durch Zusatz von Indigolösung die Farbe der Fehling'schen Lösung verliehen ist, werden im Reagensglas zum Kochen erhitzt und mit einigen Tropfen des Aschenfiltrates versetzt. Entfärbung deutet auf die Gegenwart von Chromaten.

2. Etwas reines Anilin und käufliches Toluidin werden in überschüssiger Essigsäure gelöst, die Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser bis zum Farbenton des Aschenfiltrates verdünnt. 5 ccm dieser Lösung werden mit 5 ccm des Filtrates im Reagensglase gekocht. Rothfärbung der Flüssigkeit (Fuchsin) zeigt das Vorhandensein von Chromaten an.

3. Der Rest des Filtrates wird im Reagensglase mit verd. Schwefelsäure angesäuert und über einem weissen Untergrund mit 2—3 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Schnell vorübergehende Blaufärbung zeigt Chromate an.

Diese Proben gestatten den Nachweis von bis zu 5 Millionstel Chromat in der Milch. *A. Spieckermann.*

G. Walck: Ueber Milchsäurebestimmung mittelst Alkohol. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 906—907.

Der Säuregehalt von auf Kindermilch zu verarbeitender Milch lässt sich annähernd quantitativ in der Weise bestimmen, dass in einem graduirten Cylinder 10 ccm Milch allmählich mit 2,5; 5,0; 7,5 und 10 ccm 68%-igem Alkohol versetzt werden. Das Verhalten der Milch ergiebt sich aus folgender Tabelle, wobei die kontrolirenden Säuretitrationen nach Pfeiffer ausgeführt sind:

Zugesetzter Alkohol ccm	10	10	7,5	5,0	2,5
Säure-Gehalt = $^1/_{10}$ N.-Natronlauge ccm	höchstens 2,0	2,0—2,5	2,5—3,0	3,0—3,5	3,6 und darüber
Verhalten der Milch	Milch nicht geronnen	Milch geronnen.			
Beschaffenheit der Milch	gut	verdächtig	schlecht		

A. Spieckermann.

Albert Schlicht: Volumetrische Bestimmung des Milchschmutzes. — Bericht des chem.-hyg. Untersuchungsamtes der Stadt Stralsund für die Zeit vom 1. April 1894—31. März 1899, 21.

Die Milch wird in Röhren (Fig. 24), die reichlich 50 ccm aufnehmen und sich in gerade Röhrchen verjüngen, in welchen 0,25 ccm in 50 Theile von je 0,005 ccm getheilt sind, 5 Minuten lang mit 38—40 Umdrehungen in der Minute mittels der Centrifuge von Dierks und Moellmann ausgeschleudert. Das Sediment, dessen Volumen leicht abgelesen und auf 1 l umgerechnet werden kann, besteht aus einer oberen hellen Schicht (Epithelien) und einer unteren dunkeln (Staub und Koth).

A. Spieckermann.

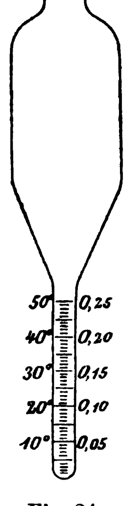


Fig. 24.

H. C. Plaut: Untersuchungen über Milchschmutz und ein einfaches Verfahren denselben zu beseitigen. — Zeitschr. Hyg. 1899, **30**, 52—63.

Da das Aufkochen stark verschmutzter Milch zwar die Säuerung hinausschiebt, die gefährlicheren peptonisirenden Flügge'schen Bakterien, die nach des Verf.'s Untersuchungen zum grössten Theile an den Schmutztheilen haften, aber eher begünstigt als schädigt, so hat er einen Apparat konstruirt, der eine Entschmutzung der für Kinder bestimmten Milch im Haushalte gestattet, ohne dass dabei, wie bei dem von Renk vorgeschlagenen Verfahren, ein grösserer Fettverlust eintritt. Der Apparat, der für 5,00 M. vom Verf. bezogen werden kann, besteht aus einem 20 cm hohen, oben 17, unten 19 cm weiten Topf von 4 l Inhalt, der in der Mitte der Wandung eine Oeffnung besitzt, deren Durchmesser etwas grösser als die Höhe der sich aus normaler Milch in 40 Minuten abscheidenden Rahmschicht ist. 3 cm seitlich von dieser Oeffnung, aber nur 1½ cm über dem Boden, befindet sich eine zweite von 1½ cm Weite. Beide Oeffnungen sind mit etwas geneigten Abflussröhren versehen, die durch Gummistopfen verschlossen werden können. 40 Minuten nach dem Einfüllen der Milch wird der obere Stopfen langsam herausgedreht, nachdem dort die fettreichere Milch abgelaufen ist, auch der untere. Auf 2—4 l Milch gehen mit dem Schmutz 200 ccm verloren.

A. Spieckermann.

Dunbar und Kister: Versuche zur Reinigung der Milch. — Milch-Ztg. 1899, 28, 753—56, 771—73 und 787—89.

Die Entschmutzung der Milch in grossen Meiereien findet bisher, soweit sie überhaupt ausgeführt wird, fast ausschliesslich mittels der dänischen Kiesfilter statt. Bei guter Leistungsfähigkeit erfordern diese aber eine umständliche und kostspielige tagtägliche Reinigung. Man hat daher neuerdings Milchreinigungscentrifugen konstruirt, von denen aber die bisherigen Modelle einer der Hauptforderungen an solche Apparate insofern nicht genügen, als sie nicht jederzeit leicht auseinander genommen und kontrolirt werden können. Die Firma Heine in Viersen stellt jetzt eine Reinigungscentrifuge her, welche dieser Forderung entspricht, und Verff. haben mit ihr und den Kiesfiltern vergleichende Versuche angestellt. Die Centrifuge besteht aus zwei in einander passenden Trommeln, von denen die innere eine mit einem Filter bekleidete siebartige Wand besitzt. Die Milch tritt in die innere rotirende Trommel, wird in den äusseren Raum getrieben und, sobald dieser gefüllt ist, durch den entstehenden Druck durch ein Filter gepresst. Der Schmutz wird gegen die äussere Trommelwand geschleudert und breitet sich hier aus, während das Filter nur zum Zurückhalten leichterer Schwebestoffe dient. Bei einer täglichen Leistung von 400 bis 1200 l sank der Schmutzgehalt durch das Centrifugiren von 2,5 bis 18 mg auf 2 bis 0 mg pro l. Die Kiesfilter kamen diesem Effekt bei täglicher Reinignng sehr nahe. Die Schmutzbestimmungen wurden durch Sedimentiren der Milch in Späth'schen Sedimentircylindern ausgeführt. Der Fettgehalt der centrifugirten Milch sank um 0,02 bis 0,05‰ ebenso bei Kiesfiltration. Die Vertheilung der Fettkügelchen, sowie die Höhe der beim Aufrahmen entstehenden Rahmschicht wurden durch das Centrifugiren nicht ungünstig beeinflusst. Fettfreie Trockensubstanz und spez. Gew. blieben unverändert. Der Keimgehalt der centrifugirten und filtrirten Milch war häufig höher als der der Rohmilch, vermuthlich durch Zertrümmerung grösserer, bakterienhaltiger Schmutztheile. Doch ist dies bis zu einem gewissen Grade nebensächlich, da die Centrifuge nicht etwa den Pasteurisirapparat ersetzen soll. Der Säuregrad der gereinigten Milch hält mit dem der Rohmilch gleichen Schritt. Die Reinigung der Centrifuge erfolgt durch Auswaschen und Dämpfen. Der ganze Vorgang dauert höchstens eine Stunde. *A. Spieckermann.*

Ascher: Untersuchungen von Butter und Milch auf Tuberkelbacillen. — Zeitschr. Hyg. 1899, 32, 329—344.

Von 27 Proben Königsberger Butter von 22 Entnahmestellen enthielten 2 virulente Tuberkelbacillen, von denen die eine von einem ländlichen Besitzer, die andere aus einer grossen Meierei stammte, welche nur nach Berlin verkauft. Die von dieser Meierei an ihre Milchlieferanten zurückgegebene Sammelmagermileh enthielt ebenfalls Tuberkelbacillen. In 13 Proben Vollmilch wurden keine Tuberkelbacillen gefunden, obgleich in einem Falle 50 % der Kühe auf Tuberkulin reagirten. *A. Spieckermann.*

Weissenfeld: Ueber Bakterien in der Butter und einigen anderen Milchprodukten. — Berl. klin. Wochenschr. 1899, 36, 1053—1055.

Die Marktbutter Bonns und Butterproben aus den Molkereien Rheinlands wurden einer Untersuchung auf lebende Tuberkelbacillen unterworfen. Im Ganzen kamen 32 Proben, davon 20 aus Molkereien, 12 aus Bauernwirthschaften in der Umgebung Bonns zur Untersuchung. Zu den Thierversuchen wurden 64 Meerschweinchen, je 2 für eine Buttersorte verwandt. Die Butter wurde nach der Angabe Obermüllers

(Hyg. Rundsch. 1899, 9, 57) centrifugirt und von dem hierdurch gewonnenen Bodensatz 0,5—2,0 ccm unter die Haut gespritzt. Von den 32 Proben riefen 22 keine derartigen Veränderungen im thierischen Organismus hervor, die der Tuberkulose ähnlich oder gleich waren. Von den übrigen 10 Proben verursachten 7 sogen. Pseudotuberkulose, die übrigen 3 (9,36 %) echte Tuberkulose. Verf. untersuchte ferner verschiedene andere Milchprodukte, nämlich Nutrose, Eukasin, Kalk-Kaseïn und Plasmon (Kaseon, Siebolds Milcheiweiss) auf den Gehalt an Bakterien, hierbei fand er beim Plasmon 10—32 Millionen, beim Kalk-Kaseïn 1—2½ Millionen Keime (Gelatineplatte) für 1 g Substanz. Eukasin und Nutrose gaben im Vergleich hierzu einen äusserst geringen Bakterienbefund. Verschiedene Kokkenarten, Diplokokken und mancherlei Bacillen waren am zahlreichsten vertreten. Kalk-Kaseïn nnd Plasmon sind daher, sobald sie als Nahrungsmittel verwandt werden sollen, wegen des überaus hohen Bakteriengehalts als indifferente Stoffe nicht anzusehen. *Max Müller.*

Neues Verfahren die Milch zu präserviren. — Dairy world vom 16. 3. 1899; Milch-Ztg. 1899, **28**, 360.

Frisch von der Kuh kommende Milch wird in Flaschen mit Selbstverschluss einen Bruchtheil einer Minute in einer besondern Maschine bei einem Drucke von mehreren Atmosphären einem Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure ausgesetzt. Nach der Entfernung aus der Maschine presst das Gas den Stöpsel der Flasche fest an. Solche Milch soll noch nach 50—60 Tagen süss sein, auch nach dem Oeffnen der Flasche länger süss bleiben als gewöhnliche. Sichtbare chemische Veränderungen treten nicht ein. *A. Spieckermann.*

K. Basch und **F. Weleminsky:** Ueber die Ausscheidung von Mikroorganismen durch die thätige Milchdrüse. — Arch. Hyg. 1899, **35**, 205—226.

Verff. weisen durch intravenöse Impfungen mit Milzbrand-, Pyocyaneus-, Typhus-, Cholerabacillen und Bacillus bovis morbificans an säugenden Meerschweinchen nach, dass im Blute kreisende Bakterien intra vitam mit der Milch nur abgesondert werden, wenn sie, wie Bac. pyocyaneus und Bac. bovis morbificans, im Stande sind, in der Milchdrüse Hämorrhagien oder solche Veränderungen hervorzurufen, dass der normale Zusammenhang des Drüsengewebes zerstört wird. Die Bakterien erscheinen in der Milch also nicht als physiologische Ausscheidungen, sondern als mechanische Beimengungen infolge von Erkrankungen der Drüse. Ob während einer Infektionskrankheit durch die Milchdrüse die entsprechenden Krankheitserreger ausgeschieden werden, wird daher für jede Art besonders nachgewiesen werden müssen. *A. Spieckermann.*

A. Schattenfroh und **R. Grassberger:** 1. Weitere Mittheilungen über Buttersäuregährung. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 697—702.

2. Ueber Buttersäuregährung. — Arch. Hyg. 1900, **37**, 54—103.

Nach den Untersuchungen der Verff. wird die anaërobe Vergährung der Kohlenhydrate unter Bildung von Buttersäure anscheinend ausschliesslich durch zwei Stäbchen- …en vollführt, deren eine die bisher von anderen Forschern beschriebenen Formen …fasst, während die andere, bei Weitem am häufigsten vorkommende, hier zum …sten Male beobachtet wurde. Die betreffenden Bakterien wurden aus Boden, Wasser, …ise, Mehl, Koth, Sauerteig und stets aus Marktmilch isolirt. Die häufigere Art ist …beweglich, die seltenere beweglich. Beide bilden auf alkalischem Stärkekleisteragar …hr widerstandsfähige Sporen und zeigen Klostridienformen und Granuloseabscheidung.

Ihre chemischen Leistungen sind qualitativ ungefähr dieselben. Die Kohlenhydrate werden unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure, Buttersäure und Rechtsmilchsäure zerlegt, und zwar pflegt letztere zu überwiegen. Nur aus Laktose bildet die bewegliche Form fast ausschliesslich Buttersäure, die unbewegliche auch Rechtsmilchsäure. Die Mengen der Gährprodukte sind je nach Art der Nährböden grossen Schwankungen unterworfen. Cellulose, Mannit und milchsaure Salze werden nicht zersetzt. Das aus der Milch ausgeschiedene Kaseïn wird nicht peptonisirt. Verff. schlagen für diese Bakterien die Namen Granulobacillus saccharobutyricus immobilis liquefaciens und mobilis non liquefaciens vor. Nach ihrer Ansicht hat Botkin in seinem Bacillus butyricus keine Reinkultur vor sich gehabt. *A. Spieckermann.*

H. Weigmann: Versuch einer Eintheilung der Milchsäurebakterien des Molkereigewerbes. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 825—831 und 859 bis 870.

Verf. versucht eine Eintheilung der bisher beschriebenen Milchsäurebakterien des Meiereibetriebes nach biologischen und physiologischen Merkmalen und beschreibt eine Anzahl in der Kieler Station gezüchteter Säuerungsbakterien, die zu dem Typus der von Leichmann in spontan gesäuerter Milch aufgefundenen Art gehören.

A. Spieckermann.

H. W. Conn: Verschiedenheiten im Verflüssigungsvermögen der Gelatine bei Milchbakterien. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 665—669.

Verf. isolirte aus dem Betriebe einer Meierei 2 Kokkenarten, von denen die eine Gelatine verflüssigte, die andere nicht, während sie sonst in jeder Beziehung gleichwerthig waren. Er hält sie für Varietäten einer Art, die unter der Einwirkung natürlicher Verhältnisse entstanden sind. *A. Spieckermann.*

Y. Kozai: Beitrag zur Kenntniss der spontanen Milchgerinnung. — Zeitschr. Hyg. 1899, **31**, 336—380.

Verschiedene Milchproben aus Halle enthielten bei spontaner Gerinnung bei Lufttemperatur entweder nur Rechtsmilchsäure, oder inaktive, oder ein Gemisch von beiden, bei Bruttemperatur in der Regel inaktive Säure. Als Hauptsäuerungsmikroben isolirte der Verf. aus sämmtlichen Proben das auch von Leichmann, Weigmann, Günther und Thierfelder stets aufgefundene Bacterium lactis acidi Leichmann, für das er, da es nur Rechtsmilchsäure erzeugt, den Namen Bacillus acidi paralactici vorschlägt. In den bei Brutwärme gewonnenen Proben fand er in ebenfalls grosser Zahl zwei anscheinend bisher noch nicht beschriebene Säuerungsmikroben, den Bacillus acidi laevolactici Halensis und den Micrococcus acidi paralactici liquefaciens Halensis, von denen ersterer Links-, letzterer Rechtsmilchsäure erzeugte. Der Bacillus wurde auch in einigen bei Lufttemperatur gewonnenen Proben beobachtet; auf seine Anwesenheit neben dem Bac. par. ist das Auftreten inaktiver Säure zurückzuführen. Die allgemeinen Lebensbedingungen, besonders die Art der Stickstoffernährung, erwiesen sich als ohne Einfluss auf die Natur der gebildeten Säure. *A. Spieckermann.*

G. Troili-Petersson: Studien über saure Milch und Zähmilch. — Zeitschr. Hyg. 1899, **32**, 361—374.

Aus spontan gesäuerter schwedischer Milch wurde eine zum Typus des Bacterium lactis acidi Leichmann gehörige Milchsäurebakterie isolirt, welche Rechtsmilchsäure bildet. In schwedischer Zähmilch (tätmjölk), einer sauren, schleimigen Milch, welche

eine homogene, fadenziehende Masse bildet und keine Molke abscheidet, wurde eine dem Bact. lact. acid. morphologisch sehr ähnliche Bakterie, das Bacterium lactis longi, gefunden, welche Rechtsmilchsäure bildet und anscheinend den Milchzucker in Schleim verwandelt, der die ausgeschiedenen Kaseïnflocken einhüllt. *A. Spieckermann.*

H. Weigmann: Ueber den Antheil der Milchsäurebakterien an der Reifung der Käse. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 630—641.

Während v. Freudenreich (Diese Zeitschrift 1898, **1**, 415 und 1899, **2**, 426 und 870) die Milchsäurebakterien für die ausschliesslichen Reifungsbakterien der Hartkäse anspricht, glaubt Verf., dass sie durch die Säuerung nur einen geeigneten Nährboden für die eigentlichen Reifungsbakterien schaffen und dass die Säure dann durch Schimmelpilze und gleichzeitig peptonisirende Bakterien, vermuthlich Coli-Arten, bis zu dem Grade verzehrt wird, dass die Käsebakterien fortkommen können. Als Beleg führt er die bakteriologische Analyse eines aus pasteurisirter Milch hergestellten, mit Milchsäurebakterien geimpften Tilsiter Käses an, der, gut gereift, neben den Milchsäurebakterien auch die früher beschriebenen Käsebakterien Clostridium licheniforme und Paraplectrum foetidum (Diese Zeitschrift 1899, **2**, 425) enthielt, und beschreibt einige Käsungsversuche mit pasteurisirter Milch, welche mit Gemengen von Milchsäuerungsbakterien, säureverzehrenden Pilzen (Penicillium, Mucor, Oidium) und Käsebakterien geimpft wurde. Nur bei gemeinsamer Verwendung aller drei Klassen erhielt er gereifte Präparate mit ausgesprochenem, wenn auch nicht ganz normalem, Käse-Geruch und -Geschmack. *A. Spieckermann.*

E. v. Freudenreich und **O. Jensen:** Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweisszersetzungsprodukten in Emmenthaler Käsen, nebst einigen Bemerkungen über die Reifungsvorgänge. — Molkerei-Ztg. Berlin 1899, **9**, 624—625, 636—638, 650, 667—668 und 683—684. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 758—760, 773—775, 790—791 und 822—825. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1900, **6**, 12—16, 38—45, 72—79, 112—119 und 140—147.

Die von den Verff. beobachtete Lösung des Milchkaseïns und theilweise Ueberführung in Amidverbindungen durch Milchsäurebakterien (Diese Zeitschrift 1898, **1**, 415 und 1899, **2**, 426 und 870) wurde an aus pasteurisirter Milch hergestellten normalen und kleinen Laboratoriumskäsen selbst nachgewiesen. Den Hauptantheil an der Lösung des Käsekaseïns nahmen die Säuerungsbakterien, doch schienen sich auch die von Babcock und Russell entdeckten natürlichen Milchenzyme daran zu betheiligen, während die Thyrothrix-Arten dabei keine Rolle spielten. Das Pasteurisiren veränderte das Milchkaseïn in einem für die Reifung ungünstigen Sinne. Während der Reifung fand ein Verlust an löslichen Käsebestandtheilen statt. Ferner wurde das Vorkommen von Lecithin und geringen Mengen Glycerinphosphorsäure im Käse beobachtet.

A. Spieckermann.

O. Laxa: Bakteriologische Studien über die Reifung von 2 Arten Backsteinkäse. — Centrbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 755—762.

Aus dem nach Limburger Art hergestellten Harrach- und Konopisterkäse wurden während des Reifens Saccharomyceten, Oidium, Milchsäurebakterien und einige peptonisirende und aromabildende Bacillenarten gezüchtet. Das Oidium scheint durch Verzehren der von den Milchsäurebakterien gebildeten Säure den peptonisirenden Arten geeignete Lebensbedingungen zu schaffen und das Aroma der schleimigen Schicht

dieser Käse zu bilden, während das der speckigen ein Produkt der symbiotischen Wirkung verschiedener Bakterien ist. Ueber die chemischen Veränderungen der beiden Käse-Arten bei der Reifung vergl. diese Zeitschrift 1899, **2**, 851.

A. Spieckermann.

G. Fascetti: Ueber die Käse-Ausbeute bei Zugabe von löslichen Kalksalzen. — Staz. sperim. Agr. Ital. 1899, **32**, 194—208.

Verf. suchte festzustellen, ob bezw. bis zu welchem Grade bei der Käsebereitung die Zugabe von löslichen Kalksalzen vortheilhaft ist. Sobald die Milch die Labtemperatur erreicht hätte, wurden unter beständigem und gründlichem Rühren allmählich die Kalksalzlösungen (Chlorid und Phosphat) und dann erst das Lab hinzugegeben. Nachdem die Milch geronnen war, wurde in üblicher Weise der Käse hergestellt.

Der Zusatz der Kalksalze beschleunigte zwar ganz wesentlich die Gerinnungsgeschwindigkeit, doch ergiebt die Gesammtheit der Versuche keine Vortheile, welche die Einführung des Verfahrens wünschenswerth erscheinen lassen. *G. Paris.*

Patente.

M. Riegel und **Joh. Ad. Rose** in Köln: Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Caseïnverbindungen. D.R.P. 106963 vom 24. März 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 216.

Caseïn verbindet sich mit salycilsauren Salzen zu wasserlöslichen Verbindungen, die wegen ihrer schnellen Resorbirbarkeit und der geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden soll. Die Verbindungen werden hergestellt, indem man die Komponenten bei Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit auf einander einwirken lässt. Bei Verwendung von Wasser als indifferenter Flüssigkeit wird das Produkt entweder durch Zusatz eines geeigneten Fällungsmittels (Alkohol, Aether-Alkohol) oder durch Eindampfen im Vakuum zur Ausscheidung gebracht.

Niels Bendixen in Kopenhagen: Verfahren zur Sterilisirung von Milch unter Ausschluss der Luft in Gegenwart von Kohlensäure. D.R.P. 105351 vom 29. Mai 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 892.

Die Milch wird zunächst zwecks Austreibung der Luft mit Kohlensäure gesättigt und hierauf bei etwa 120° unter Druck gekocht. Die nach Abkühlung in der Milch noch enthaltene freie Kohlensäure wird durch Einleiten von steriler Luft entfernt. *A. Bömer.*

Mehl und Backwaaren.

H. Ritthausen: Ueber die Eiweisskörper des Weizenklebers oder Glutens. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **59**, 474—478.

Nach den Untersuchungen von Osborne und Voorhees (Amer. Chem. Journ. 1893, **15**, 392—471), Fleurent (Compt. rend. 1896, **123**, 327; diese Zeitschr. 1899, **2**, 583), Kjeldahl (Centralbl. Agric.-Chem. 1896, **25**, 197) besteht der Weizenkleber aus Gliadin und Glutenin. Der Verf. weist darauf hin, dass seine früheren Arbeiten über den Kleber ergeben haben, dass neben dem Gliadin noch zwei weitere alkohollösliche Eiweisskörper, das Mucedin und Glutenfibrin, in dem Kleber enthalten sind, welche sich durch höheren Kohlenstoff- und niederen Stickstoffgehalt vom Gliadin unterscheiden. Der Verf. wendet sich des weiteren gegen eine Arbeit von Morishima (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **41**, 345; diese Zeitschr. 1899, **2**, 586), welcher Forscher behauptet hat, dass der Kleber nur aus einem einzigen Eiweisskörper bestehe, den er Artolin nennt. Diese Substanz ist aber nichts anderes als Glutenin, während die alkohollöslichen Eiweisskörper Morishima entgangen sind. *A. Hebebrand.*

Balland: Ueber koagulirten Kleber und die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Mehle. — Compt. rend. 1899, **129**, 312—314; Journ. Pharm. Chim. 1899 [6], **10**, 293—296.

Die schon von Parmentier beobachtete Erscheinung, dass Kleber beim Behandeln mit kochendem Wasser seine Elasticität verliert, ist von Armand Gautier bei der Bestimmung der Trockensubstanz des Klebers benutzt worden, indem derartig veränderter Kleber leichter zu trocknen ist und den Gefässwandungen nicht anhaftet. Im Anschluss an seine Arbeiten über den feuchten Kleber (Compt. rend. 1897, **124**, 880) hat der Verf. nun den koagulirten Kleber untersucht und festgestellt, dass derselbe im kochenden Wasser einen Wasserverlust erleidet, welcher bei guten Mehlen mit normalem Säuregehalt 10—26 %, bei alten Mehlen mit einem Säuregehalt von 0,13—0,28 % höchstens 10 % beträgt. Nach der Ansicht des Verf.'s giebt die Bestimmung des koagulirten Klebers richtigere Resultate als die gewöhnlich geübte Bestimmung des feuchten Klebers. Der trockene Kleber ist mehr oder weniger durch Stärke, Cellulose, Fett und Mineralstoffe verunreinigt, je nachdem man bei seiner Gewinnung kürzere oder längere Zeit auswäscht. Andererseits wird ein Theil der unlöslichen Eiweisskörper mit der Stärke fortgewaschen. Durch die Untersuchung einer Anzahl von Mehlen hat der Verf. gefunden, dass, je älter das Mehl ist, desto mehr stickstoffhaltige Substanz theils in suspendirter, theils in gelöster Form bei der Gewinnung des Klebers verloren geht. *A. Hebebrand.*

Cyril G. Hopkins: Verbesserung der chemischen Zusammensetzung des Maiskornes. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 1039—1057.

Der Verf. hat früher gefunden, dass die Körner eines und desselben Maiskolbens eine sehr gleichmässige Zusammensetzung haben, während die Körner verschiedener Kolben in dieser Beziehung stark von einander abweichen, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, welche bei der Analyse von fünfzig verschiedenen Aehren derselben Spielart erhalten wurden.

	Proteïn	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Asche
	%	%	%	%
Maximum	13,88	6,02	85,79	1,74
Minimum	8,35	3,95	78,92	1,09

Diese Beobachtungen hat der Verf. bei der Auswahl des Saatgutes verwerthet, indem er einige Reihen Körner eines Maiskolbens analysirte und die übrigen zum Anbau verwandte. Auch an dem Bau des Maiskornes kann man mit Hilfe von Längs- und Querschnitten mit blossem Auge erkennen, ob es reich oder arm an Proteïn und Fett ist. Durch mehrere Jahre hindurch fortgesetzte Zuchtwahl hat der Verf. versucht, bestimmte Eigenschaften des Maiskornes, wie hohen Fett- und hohen Proteïngehalt, zu vererben und auf diesem Wege zu einem konstanten, werthvollen und für bestimmte Zwecke geeigneten Produkt zu gelangen. Die Resultate dieser Versuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Durch die geeignete Körnerauswahl zur Saat ist es ermöglicht, Mais mit hohem oder niederem Gehalt an Proteïn, Fett und Stärke zu ziehen. Saatgut mit niedrigem Gehalt an Proteïn und Fett giebt Ernten, welche viel Stärke aber wenig Proteïn und Fett liefern und umgekehrt. Der Verf. setzt seine Versuche fort und hat dieselben auch auf Weizen ausgedehnt. *A. Hebebrand.*

P. Süss: Ueber gefärbte Hirse. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 721—722.

Die Untersuchung verschiedener Proben „Goldhirse“ ergab, dass dieselben mit Kurkumafarbstoff, bezw. mit einem Theerfarbstoff gefärbt waren. *A. Hebebrand.*

J. F. Hoffmann: Ueber die Wasserbestimmung in Körnerfrüchten. Methoden für die Praxis. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 569—574, 585 bis 588 und 605.

Bei der Prüfung von Getreidetrockenapparaten und in manchen anderen Fällen der Praxis hat sich das Bedürfniss fühlbar gemacht, an Ort und Stelle schnelle und genaue Wasserbestimmungen auszuführen. Der Verf. hat, mit Rücksicht auf die Anforderungen der Praxis, die verschiedenen Methoden der Wasserbestimmung einer Prüfung unterzogen und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Die Bestimmung des Wassergehalts mittels Exsikkators war nicht ausführbar. Es ist möglich, in den gewöhnlichen Trockenschränken bei Anwendung von 25 g Substanz die Wasserbestimmung in den geschrotenen Körnern in einer Stunde fertig zu stellen. Innerhalb dieser Zeit übt die einzuhaltende Temperatur von 110° keinen Einfluss auf die Körner aus, wenn die Unterlage des Trockengutes aus einem schlechten Wärmeleiter besteht. Am besten eignet sich starke Pappe hierzu. Die Wasserverdunstung wird bedeutend erschwert, wenn die verbrannten Heizgase in Berührung mit dem Trockengut kommen. Lüftungsvorrichtungen in den Trockenkästen sind in den meisten Fällen dienlich, doch dürfen die feinen Theilchen des Trockengutes nicht mit fortgerissen werden. Wo für die Wasserbestimmung Flammen ausgeschlossen sind, empfiehlt sich die Anwendung des Dampftrockners von Dr. Knöfler in Charlottenburg. Wo keine einschlägigen Hülfsmittel zur Verfügung stehen, ist die Feststellung des Wassergehalts mittels der Bestimmung des 1000 Körner-Gewichts zu empfehlen. *A. Hebebrand.*

F. Filsinger: Zur Untersuchung und Beurtheilung der Eiernudeln. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 396—397.

Bei der Beurtheilung der Eiernudeln ist es von Wichtigkeit, den Gehalt derselben an Eisubstanz zu kennen. Zur Ermittlung der letzteren kann man nach dem Vorschlage von Bein (Ber. deutsch. chem. Ges. 1890, **23**, 421) den Lecithingehalt der Nudeln bestimmen oder auch nach E. Späth (Forschungsberichte über Lebensmittel 1896, **3**, 49) aus der Menge und der Jodzahl des Fettes der Nudeln Schlüsse ziehen. Der Verf. hat zur Gewinnung von Vergleichsmaterial verschiedene Sorten Mehl mit und ohne Eierzusatz untersucht und die in der nachfolgenden Tabelle enthaltenen Zahlen erhalten.

Nudeln aus		Wasser (100°) %	Asche nach Abzug der Chloride %	Gesammtphosphorsäure %	Stickstoff %	Proteïnstoffe %	Fett (Aetherextrakt) %
ungarischem Mehl		9,83	0,48	0,22	1,76	11,00	0,22
deutschem Mehl		9,56	0,51	0,15	1,45	9,06	0,32
desgl. mit 2 Eiern	auf 1 kg Mehl	9,78	0,55	0,24	1,55	9,69	1,02
- - 4 -	auf 1 kg Mehl	10,10	0,61	0,30	1,93	12,06	2,54
- - 6 -	auf 1 kg Mehl	9,89	0,76	0,33	2,12	13,25	3,30
- - 12 -	auf 1 kg Mehl	9,91	0,94	0,42	2,43	14,20	5,80

A. Hebebrand.

P. Süss: Ueber Panirmehl. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 786.

Eine Probe Panirmehl, die aus gemahlener Semmel zu bestehen schien, erwies sich mit einem orangefarbenen Theerfarbstoff gefärbt, anscheinend einem Azokörper. *A. Hebebrand.*

Harry Snyder und **L. A. Voorhees:** Studien über Brot und Brotbereitung. — U. S. Dep. of Agric. Bull. 67. Washington 1899, 51 Seiten.

Die vorliegenden Arbeiten von Snyder und von Voorhees bilden einen Theil des Werkes, welches von dem U. S. Department of Agriculture bezüglich der Untersuchung der Nahrungsmittel in Angriff genommen worden ist. Die Arbeit von Snyder hat zum Gegenstand: 1. die Veränderungen des Mehles beim Backprocess, 2. die Verdaulichkeit verschiedener Mehlsorten und 3. die chemische Zusammensetzung von Mehl und Brot unter Berücksichtigung des Marktpreises derselben. Es gelangten 36 Sorten Mehl und Brot zur Untersuchung, deren Preis und Gewicht, sowie Gehalt an Wasser, Proteïn, Fett, Kohlenhydraten und Mineralbestandtheilen angegeben werden. Der Proteïngehalt schwankte zwischen 8,72 und 10,98 %. Der Fettgehalt der Brotproben erwies sich geringer als der der angewandten Mehlproben. Roggenbrot enthielt weniger Proteïn als Weizenbrot, und Maisbrot weniger als Roggenbrot. Die Arbeiten betr. die Veränderung des Mehls beim Backen hatten das nachstehende Resultat: Mit Hülfe eines Apparats, der gestattete, die während des Backprocesses sich verflüchtigenden Antheile zu bestimmen, wurde ermittelt, dass etwa 1 % Kohlensäure beim Aufgehen und Backen entweicht und zugleich, neben einer geringen Menge flüchtiger Säuren, etwas mehr als 1 % Alkohol gebildet wird. Der Verlust an Kohlenstoff beträgt 0,74 % vom Gesammtkohlenstoffgehalt, entsprechend etwa 1,68 % Stärke. Jedenfalls darf beim regelrechten Brotbacken der Verlust 2 % des angewandten Mehles nicht übersteigen. Die Menge des gefundenen Alkohols war niedriger als die der gefundenen Kohlensäure entsprechende. In dem frischen Brote verblieben aber nur Spuren Alkohol.

Die Stärke erleidet sowohl eine physikalische als chemische Veränderung. Lufttrockner Weizen zeigte in Bezug auf die Kohlenhydrate die nachstehende procentische Zusammensetzung:

Invertzucker	Saccharose	Dextrin	Stärke	Pentosane	Lignin	Cellulose
0,027	0,33	0,16	54—59	3,5—4,5	2,0—2,5	1,6—2,1

Je mehr Keimtheile in dem Mehle enthalten sind, desto reicher ist dasselbe an löslichen Kohlenhydraten. Etwa 8 % der Stärke werden beim Backprocess in lösliche Kohlenhydrate umgewandelt, deren Menge im Brote 3—4 % beträgt.

Normale Mehle enthalten etwa 0,09—0,15 % Säure als Milchsäure berechnet. Während der Brotbereitung nimmt die Säuremenge durch die Thätigkeit der Hefe zu. Ein Theil der gebildeten Säure scheint sich mit den Eiweisskörpern zu verbinden. Die Säuren des Sauerteiges machen die Eiweisskörper löslicher und verändern die Zusammensetzung des Klebers, indem das Gliadin gelöst wird. Die physikalische Beschaffenheit des Brotes wird durch die Triebkraft des Klebers bestimmt. Gliadin und Glutenin, die Hauptbestandtheile desselben, müssen im richtigen Verhältniss stehen. Wird das Gliadin dem Mehle durch Alkohol entzogen, dann wird der Teig nicht klebrig und das Brot geht nicht auf. Der Stickstoffverlust beim Backen hängt von der Menge des Nichteiweissstickstoffes und von der Natur der Gährung ab. Jedoch sind die Stickstoffverluste (etwa 1,4 % vom Gesammtstickstoff) so gering, dass sie nicht in Betracht kommen.

Von dem Fettgehalt des Mehles wurde nur etwa die Hälfte im Brot wiedergefunden. Diese eigenthümliche Erscheinung ist von Voorhees (siehe weiter unten) näher studirt worden. Snyder hat nur die Jodzahlen des Fettes im Mehl und im Brot bestimmt und die bemerkenswerthen Zahlen 101,4 bezw. 60,4 erhalten. Die Ermittlung der Zusammensetzung von Krume und Kruste eines Brotes ergab die folgenden Zahlen in Procenten:

	Wasser	Proteïn	Fett	Kohlenhydrate	Asche	Stickstoff in der Trockensubstanz
Kruste	22,29	11,43	0,60	65,30	0,38	2,35
Krume	40,65	8,87	0,49	49,67	0,32	2,39

Bezüglich der Verdaulichkeit des Brotes hat der Verf. zwei Versuche an Menschen mit Brot aus einem sehr feinen und aus gewöhnlichem Mehle angestellt und die folgenden Zahlen erhalten, welche die Menge der verdauten Nährstoffe in Procenten angeben.

Mehl	Trockensubstanz	Proteïn	Fett	Kohlenhydrate
Patent roller-process flour	94,4	90,5	94,7	96,9
Gewöhnliches Bäckermehl	94,2	91,0	94,6	96,8

Die Arbeit von Voorhees beschäftigt sich hauptsächlich mit den Verlusten an Substanz bei der Brotbereitung. Orientirende Versuche mit Milch ergaben, dass weder das Trocknen bei 70° im Luftbade, noch das Trocknen bei 100° im Heisswassertrockenkasten einen Einfluss auf Trockensubstanz, Fett und Kaseïn äusserten, indem die gleichen Zahlen auch beim Trocknen im Wasserstoff gefunden wurden. Der Verf. stellte Teig und Brot her aus Mehl und Wasser, aus Mehl, Backpulver und Wasser, aus Mehl, Backpulver und Milch sowie aus vorher entfettetem Mehl, Backpulver und Milch unter Anwendung von Temperaturen von 70° und von 100°, sowie unter Verwendung einer Wasserstoff-Atmosphäre.

Bei diesen Versuchen ergab sich zunächst, dass der Verlust an Stickstoff beim Backen ein sehr geringer (0,1 % vom Gesammt-Stickstoff) ist. Auch die Kohlenhydrate erlitten nur geringe Einbusse, da Hefe nicht verwendet worden war. Dagegen erwies sich der Verlust an Aetherextrakt sehr bedeutend (33—70 % des Fettes im Mehle). Auch bei Verwendung von Milch und entfettetem Mehl wurde die Milchfettmenge nicht völlig wiedererhalten. Die Untersuchungen des Verf.'s, bei denen auch die Verbrennungswärme des Mehles und der erhaltenen Produkte bestimmt wurde, ergaben nun, dass durch die erhöhte Temperatur beim Brotbacken ein Theil des Pflanzenfettes sich verflüchtigt, besonders in Gegenwart von entweichenden Wasserdämpfen, unter gleichzeitiger Oxydation der zurückbleibenden organischen Substanz. Wurde das Mehl im Wasserstoffstrom getrocknet, dann trat Verlust ein an Trockensubstanz und an Wärmeeinheiten, beim Trocknen an der Luft dagegen zeigte sich kein Substanzverlust, wohl aber verhältnissmässig starke Einbusse an Wärmewerth. Beim Trocknen von fettfreiem Mehl im Wasserstoffstrom trat weder Verlust an Wärmeeinheiten noch an Trockensubstanz ein, während beim Trocknen desselben Materials an der Luft eine Gewichtszunahme unter Verlust an Wärmeeinheiten zu beobachten war. Der Verlust an Milchfett ist nur ein scheinbarer, indem das beim Backen entstehende Dextrin einen geringen Theil desselben beim Extrahiren nicht zur Lösung gelangen lässt.

Die beim Backen beobachteten Verluste an Pflanzenfetten sind also theils auf den Einfluss der Temperatur bei der Herstellung des Brotes, theils aber auch auf die

zu hohe Temperatur beim Trocknen der Proben für die Analyse zurückzuführen. Beim Trocknen der Proben bei 70° ist die Oxydation des Fettes geringer als bei 100°; die erstere Temperatur ist daher beim Trocknen pflanzlicher Substanzen behufs Extraktion des Fettes vorzuziehen. *A. Hebebrand.*

W. F. Weljamowitsch: Tolokno, ein vorzügliches Nahrungsmittel. — Wojenno med. Journ. 1899, 77, 1277; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 314.

Wenn man Hafer einen Tag lang in Wasser einweicht, dann in einem Backofen, welcher eine niedrigere Temperatur, als zum Brotbacken erforderlich ist, hat, einen Tag lang dämpft, darauf bei offenem Feuer trocknet und auf einer Mühle von den Hülsen befreit, erhält man das „Tolokno". Dieses Präparat stellt ein wohlschmeckendes Nahrungsmittel dar, welches besonders in Weissrussland und in dem russischen Nordostgebiete viel genossen wird. *A. Hebebrand.*

Joh. Frentzel: Ausnutzungsversuch mit russischem Roggenmehlbrot. — Berl. klin. Wochenschr. 1898, **35**, 1103—1105.

In Russland wird beim Brotbacken das Roggenmehl mit etwa der vierfachen Menge Wasser, als eigentlich zum Anteigen nothwendig wäre, zusammengerührt und durch Zusatz von altem Sauerteig in Gährung versetzt. Das Wasser wird abgepresst und dient unter dem Namen „Quass" als Getränk. Das Brot selbst ist nass und sehr sauer. Bei dem 3 Tage dauernden Ausnutzungsversuche wurden von dem Rohproteïn des Brotes 75,86 % und von den stickstofffreien Extraktstoffen 94,63 % resorbirt. Durch direkte Bestimmung der Stärke (der verzuckerbaren Bestandtheile) in Brot und Koth wurde festgestellt, dass 98,88 % derselben resorbirt wurden. Von dem dargereichten Fett (Butter und natürliches Fett des Brotes) wurden 94,03 % ausgenutzt.

H. Hanow: Ueber Fortschritte in der Stärkefabrikation. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, ca. 780—747.

Patente.

Stefan Steinmetz in Sagan (Schlesien): Verfahren zum Schälen von Getreide unter Wasser mit sich anschliessendem Trocknen und Poliren. D.R.P. 106 931 vom 17. August 1897. — Patentbl. 1900, **21**, 201.

Das Getreide wird unter Wasser durch Drücken und Rollen zwischen einem gerauhten Schalmantel und einer mit sägezahnartigen Längsrippen versehenen Trommel (oder umgekehrt) von den Schalen befreit, um dann ausgeschleudert und in einer der obigen Schälvorrichtung gleichen, aber mit heizbarem Mantel versehenen Vorrichtung getrocknet und polirt zu werden.

Julius Keil in Halle: Verfahren zur Trennung der Stärke und des Klebers von Getreide und Leguminosen unter Gewinnung eines nährkräftigen Teiges für Bäckereizwecke u. dergl. D.R.P. 102 465 vom 16. Juli 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 408.

Man verrührt Mehl, z. B. Weizenmehl mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser, in welchem 0,2% Kalkhydrat klar gelöst enthalten ist, in einem Knet- oder Rührwerk, bis ein salbenartiges, dickflüssiges Gemisch entstanden ist, indem sich der Kleber auflöst. Man schleudert dann das Gemisch in einer Centrifuge mit ungelochter Wand, wobei sich die Stärke vom Kleber sondert, und an der Wand der Centrifugentrommel rein als feste Schicht ablagert. Der im mittleren Theil der Trommel zurückbleibende teigförmige Kleber enthält sämmtliche im Mehl vorhandenen Nährstoffe und dient als Zusatz und Bindemittel bei der Fabrikation von Nudeln und Backwaaren, wobei die geringe Menge Kalkhydrat nicht schadet. Als Knetapparat dient ein Rührwerk mit einem tellerförmigen Ansatz an der vertikalen Welle, welche das Aufsteigen der zuletzt teigförmigen Knetmasse über seine Höhenlage begrenzt.

Gebr. Herbst in Magdeburg: Verfahren zur Herstellung von Fleischbrot unter Verwendung von gedörrtem Fleisch. D.R.P. 100462 vom 28. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 52.

Man bereitet aus Mehl und Wasser ohne Lockerungsmittel einen Teig, arbeitet in diesen Teig gedörrtes, zerkleinertes Fleisch ein und bäckt das auf diese Weise hergestellte Gemenge nach beliebiger Formung. Mittelst des gedörrten Fleisches, welches beim Backen durch Wasseraufnahme sich schwammartig ausdehnt, wird das Brot locker gemacht.

Wilhelm Evertz in Crefeld: Verfahren zum Konserviren von Brot. D.R.P. 106237 vom 27. Juli 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 21.

Frisch gebackenes Brot wird in noch heissem Zustande in hermetisch verschliessbare, der Form und der Grösse des Brotes entsprechende Behälter gebracht. Ueber dem Boden der letzteren befindet sich ein Rost, unter welchem sich das aus dem heissen Brot austretende Wasser ansammelt, welches im Laufe der Zeit von dem Brot wieder aufgesaugt wird.

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin: Verfahren zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke. D.R.P. 103399 vom 16. Juli 1896 nebst Zusatz-Patent No. 103400 vom 16. Juli 1896. — Patentbl. 1899, **20**, 710.

Die gewaschene Grünstärke wird mit einer freies Chlor enthaltenden Lösung von Salpetersäure versetzt (auf 1000 kg späterer trockener Handelsstärke $1\frac{1}{2}$ kg Salpetersäure von 64% und 300 g Chlor), 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden sich selbst überlassen, geschleudert und bei 75—80° C. getrocknet, worauf die Stärke in siedendem Wasser klar löslich und geruchlos ist.

Nach dem Zusatzpatente werden statt der Salpetersäure auch andere Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder organische Säuren, wie Oxalsäure oder Weinsäure, benutzt, welche Chlor absorbirt enthalten. *A. Bömer.*

Zucker, Zuckerwaaren und künstliche Süssstoffe.

E. Votoček und **J. Sebor**: Ueber die Arabinsäure aus der Zuckerrübe. — Zeitschr. Zucker-Industrie Böhm., 1899, **24**, 1—15.

Die zuerst von Scheibler (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1873, **6**, 612) durch Einwirkung von Kalkmilch auf die Pektinstoffe der Zuckerrübe erhaltene „Arabinsäure" haben die Verff. einer chemischen Untersuchung unterzogen. Die Darstellung des Körpers geschah in folgender Weise: Die zuckerfreien Rübenschnitzel wurden mit 85%-igem Alkohol ausgezogen, ausgepresst, in siedendes Wasser gebracht und einige Stunden unter Zugabe von Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion gekocht. Hierauf wurde filtrirt, das Filtrat durch Oxalsäure vom Kalk befreit und zum Syrup eingedickt. Aus diesem schied sich durch Zusatz von absolutem Alkohol ein flockiger Niederschlag aus. Nach dem Absetzen wurde der wässerige Alkohol abgegossen, durch absoluten ersetzt, der Niederschlag schnell abgesaugt, mit absolutem Aether verrührt und einige Stunden damit in Berührung gelassen. Es wurde so die Arabinsäure als fester Körper von lichter, schwach bräunlicher Färbung gewonnen; dieselbe wurde anfangs über Chlorcalcium und dann bei 100° getrocknet. Die auf diese oder ähnliche Weise — wiederholtes Auflösen des flockigen Niederschlags und Wiederauflösen, fraktionirte Fällung — erhaltenen Präparate enthielten noch beträchtliche Mengen Asche. Das Drehungsvermögen schwankte zwischen $[\alpha]_D = -65$ und $-76°$. Es wurden Arabinose und Galaktose (bezw. Araban und Galaktan) in wechselnden Verhältnissen gefunden. Nach Hydrolyse und Darstellung der Phenylosazone wurde Glukose nachgewiesen. Um die anorganischen Verunreinigungen zu entfernen, versuchten die Verff. Benzoyl- und Acetylderivate herzustellen und diese zu zersetzen. Das Benzoylderivat konnte nicht

gespalten werden. Doch gelang dies bei dem Acetylderivat. Es wurde gefunden, dass die durch Verseifung der Acetylderivate erhaltene „Arabinsäure" sich in bedeutendem Grade sowohl der Zusammensetzung nach, als auch im Drehungsvermögen von den Muttersubstanzen unterschied. Die Verff. schliessen aus ihren Versuchen, dass 1. das Produkt, welches sich durch Kochen des Rübenmarks mit einer alkalischen Flüssigkeit bildet und bisher allgemein Arabinsäure genannt wird, keine einheitliche Substanz ist. Dafür spricht einerseits das schwankende Drehungsvermögen der verschiedenen Präparate, andererseits die sehr wechselnde Menge der einzelnen Spaltprodukte, die quantitativ bestimmt werden konnten, nämlich der Arabinose und Galaktose, und schliesslich auch die Thatsache, dass man durch Acetylirung und darauf folgende Verseifung nicht die ursprüngliche, sondern andere Produkte erzielt, nämlich solche mit weit stärkerer Linksdrehung und von anderem Gehalt an arabinose- und galaktosebildenden Gruppen. 2. Die sogenannte Arabinsäure ist ein neutrales Gemenge. 3. Die Arabinsäure, wenigstens die aus Rübenmark gewonnene, ist kein Analogon der Laktobionsäure, Maltobionsäure und ähnlicher. Die Verff. vermochten in den hydrolytischen Produkten ihrer Präparate keinerlei saure Bestandtheile zu entdecken. Sie erhielten nur in Alkohol unlösliche, stark rechtsdrehende ($[\alpha]_D = +65^0$ und $+62^0$) Substanzen, während Arabin- und Galaktonsäure und ebenso auch deren Laktone stark linksdrehend sind. 4. Arabinsäure aus Zuckerrüben kann Dextrosegruppen enthalten. Es wurde aus den hydrolytischen Produkten (nach Beseitigung der Arabinose) ein sehr reines Glukasozon (Schmp. 208°) erhalten, und ausserdem wies auch die Drehung des Zuckergemisches auf die Gegenwart von d-Glukose hin. Die Verff. betrachten somit die aus dem Rübenmark nach den üblichen Methoden bereitete Arabinsäure als ein Gemenge, ohne behaupten zu wollen, dass die gefundenen Bestandtheile ausschliesslich als mit einander in keinem Zusammenhange stehendes Araban, Galaktan und Glukosan darin anwesend sind. Es ist möglich, dass sie gemischte Komplexe bilden, in welchen zwei, eventuell drei Zuckerbestandtheile vertreten sind, doch kennen wir bisher keine chemischen Mittel zur Trennung dieser einander so nahe stehenden Substanzen. Zum Schluss führen die Verff. noch einige Versuche über den Einfluss des Bleiessigs auf die Polarisation ihres Präparates an. Sie finden, dass das Drehungsvermögen der „Arabinsäure" durch den Einfluss des Bleiessigs nur in sehr geringem Grade steigt.

G. Sonntag.

Karl Krause: Rübenuntersuchungsmethode zur Bestimmung des Zuckergehaltes und des Reinheitsquotienten mittelst der wässerigen Digestion. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 28, 486—493.

Verf. weist auf die Bedeutung der Bestimmung des Reinheitsquotienten für die Bewerthung der Rübe, sowie für die Betriebskontrole hin und empfiehlt die Anwendung der folgenden Untersuchungsmethode:

Das vierfache Normalgewicht (104,2 g) wird abgewogen, in einen Kolben mit Marke bei 402,8 ccm Inhalt gebracht, mit heissem Wasser nachgespült und auf $^4/_5$ des Kolbeninhalts angefüllt. Eine Fehlerquelle der Pressmethode, welche auch bei der Digestionsmethode beobachtet wurde, nämlich der bei raschem Auspressen des Saftes oder bei Verwendung eines mittelst rasch laufender Maschinen erzeugten Rübenbreies hervorgebrachte Luftgehalt des Saftes wird durch 5 Minuten langes Erwärmen in einem 90° heissen Wasserbade beseitigt. Der anfangs sehr dichte Schaum wird bei der Erwärmung im Wasserbade lockerer und lässt sich leicht mit einigen Tropfen Aether entfernen. Dann wird mit heissem Wasser gefüllt, abgekühlt und auf die

Marke eingestellt. Für das Volumen des Rübenmarkes von 104,2 g Rübenbrei werden 2,8 ccm Rübenmark vom spec. Gew. 1,5 gerechnet. Es sind demnach in einem Kolben von 402,8 ccm Inhalt 100 g Saft auf 400 ccm verdünnt. Der gut gemischte Kolbeninhalt wird filtrirt und in dem Filtrat mittelst einer von dem Verf. konstruirten Spindel, welche die im Rübenbrei lösliche scheinbare Trockensubstanz in Procenten angiebt, gespindelt. 100 ccm des Saftes werden dann in einem mit Marken bei 100 und 110 ccm versehenen Kölbchen abgemessen, geklärt, auf 110 ccm aufgefüllt, filtrirt und polarisirt. Aus der Spindelung und dem Zuckergehalt ist der Reinheitsquotient und die Stammer'sche Werthzahl der Rübe zu berechnen. Die Spindeln, in Sätzen zu drei Stück, liefert die Firma Heinrich Kappeller, Wien V, Franzensgasse No. 13. *G. Sonntag.*

A. Gröger: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Viskositätserscheinungen. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 28, 494—500.

In einer früheren Arbeit (Oestr. ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. 1898, 27, 319) hat der Verf. den Einfluss des Nichtzuckers auf die Viskosität der Syrupe dargelegt. In der vorliegenden Abhandlung theilt er die Ergebnisse seiner bezüglich des Einflusses von Koncentration bezw. Dichte und Temperatur angestellten Versuche mit. Zur Untersuchung gelangten destillirtes Wasser, reine Zuckerlösungen von aufsteigender Dichte, nämlich solche, die in 100 ccm das halbe, das einfache u. s. w. bis zum dreifachen Normalgewicht enthielten, schliesslich eine Melasse in Lösungen, welche in 100 ccm die entsprechenden Mengen scheinbarer Trockensubstanz enthielten, also von gleicher Dichte waren, wie die reinen Zuckerlösungen. Weiterhin wurden die Versuche auch auf die Einwirkung verschiedener Ausflussöffnungen ausgedehnt. Die Werthe für die gefundenen Abflusszeiten bei von 17,5°—80° steigenden Temperaturen werden in Tabellen, sowie auch in graphischer Darstellung mitgetheilt. Es ergiebt sich, dass der Einfluss der Koncentration auf die Viskosität der Zuckerlösungen — und zwar insbesondere bei höherer Koncentration derselben — grösser ist, als der der Temperatur. Während z. B. die Erhöhung der Koncentration von 5° auf 13° Bg., also um 8° Bg., durch eine Erhöhung der Temperatur von 30° auf 40°, also um 10°, aufgehoben wird, ist eben dieselbe letztere nöthig, um die Erhöhung der Koncentration von 53° auf 57° Bg., also um 4° Bg., auszugleichen. Der Unterschied in der Viskosität reiner und unreiner Zuckerlösungen von gleicher Dichte tritt um so deutlicher hervor, je höher die Koncentration und je niedriger die Temperatur ist, und je kleiner ferner unter sonst gleichen Umständen der Auslaufquerschnitt ist. Versuche, welche der Verf. auf Veranlassung von v. Lippmann angestellt hat, um festzustellen, ob die Viskosität einer normalen Melasse durch den Osmoseprocess eine Steigerung oder eine Abnahme erfährt, hatten folgendes Ergebniss. Die Viskosität der Melasse nimmt durch die Osmose thatsächlich zu, und zwar ist es nicht allein die relative Vermehrung des Zuckergehaltes, welche diese bewirkt, sondern es sind auch die zurückbleibenden Nichtzuckerstoffe von viskoserer Natur, als die Gesammtheit des Nichtzuckers in der unosmosirten Melasse. *G. Sonntag.*

H. Claassen: Ueber die Bestimmung der Zähflüssigkeit der Zuckersäfte. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 28, 629.

Der Verf. wendet sich gegen die von A. Gröger (Vergl. das vorstehende Referat) ausgesprochene Ansicht, dass vergleichende Viskositätsbestimmungen nur mit Lösungen gleicher Dichten gemacht werden dürfen, und behauptet, dass solche Bestimmungen, welche für die Krystallisation des Zuckers werthvoll sein sollen, nur mit gesättigten

oder übersättigten Lösungen, wie sie bei der praktischen Krystallisation thatsächlich vorhanden sind, ausgeführt werden müssen. Die Thatsache, dass ein verdünnter, nicht osmosirter Syrup weniger zähflüssig ist, als der daraus gewonnene Syrup, wenn beide auf gleiche Dichte gebracht werden, habe er nie bestritten. Aus solchen Versuchen dürfe man aber keine Schlüsse bezüglich der Krystallisation ziehen. Zu diesem Zwecke müsse man die Syrupe vielmehr auf einen gleichen Sättigungszustand bringen.

G. Sonntag.

F. Stolle: Untersuchungen über Karamelkörper. — Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1899, 800—807 und 839—842.

Die Angaben, welche in der Litteratur über Karamelkörper enthalten sind, weichen mehr oder weniger von einander ab, was der Verf. damit erklärt, dass bei der Herstellung des Karamels das Erhitzen des Zuckers bei bestimmten Temperaturen nicht bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt wurde. Verf. erhielt unter Beibehaltung derselben Temperatur und Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz stets dasselbe Produkt, und zwar als einheitlichen Körper. Feinste Raffinade wurde auf 180°—190° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Sie verlor dabei 12 % ihres Gewichts. Um zurückgebliebenen Zucker zu entfernen, wurde das Karamel in Wasser gelöst und mit Hefe versetzt. Nach beendeter Gährung wurde die Lösung filtrirt, auf dem Wasserbade eingedampft und im Vakuumtrockenschrank völlig zur Trockne gebracht. Das erhaltene Karamel ist in Wasser sehr leicht löslich. Der Schmp. liegt zwischen 134 und 136°. Die Elementaranalyse ergab 46,2 % Kohlenstoff, 6,4 % Wasserstoff und 47,4 % Sauerstoff, woraus sich die Formel $C_{12}H_{18}O_9$ ableitet. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch die Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{18}O_9 + 2H_2O$ ausdrücken. (Gewichtsverlust berechnet = 11,77 %.) Demnach ist dies Karamel identisch mit dem von Gélis (Ann. chim. phys. 3, 52, 352) beschriebenen Karamelan. Eine koncentrirte Karamelanlösung giebt mit ammoniakalischem Bleiessig einen braunen Niederschlag. Die Flüssigkeit bleibt braungelb gefärbt. Der Niederschlag, gut ausgewaschen, getrocknet und gepulvert, besitzt alsdann die Formel $C_{12}H_{16}O_9 . PbO$; mit einem Gehalt von 43,6 % Bleioxyd. Gefunden wurde 43,46 %. Verf. hat ferner aus Karamelan durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid Tetraacetylkaramelan $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$ vom Schmp. 107°, ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, schmutzig-gelbes Pulver, sowie durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Kalilauge ein Monobenzoylkaramelan, letzteres jedoch nicht absolut rein, erhalten. Behufs quantitativer Bestimmung des Karamels in wässerigen Lösungen folgt Verf. den Angaben H. W. Vogel's (Vogel, Spektralanalyse irdischer Stoffe, 2. Aufl., S. 52). Das Karamel hat die Eigenschaft, die blaue Seite des Spektrums mehr oder weniger auszulöschen. Das Karamel ist jedoch nicht, wie Vogel bemerkt, in Alkohol löslich, wird vielmehr durch absoluten Alkohol aus wässeriger Lösung gefällt. In Methylalkohol dagegen ist Karamel leicht löslich, eine Eigenschaft, welche zur Abscheidung des Karamels dienen kann, wenn die ursprüngliche Lösung noch andere spektroskopisch aktive Körper enthält. Verf. benutzt das kleine, mit einer Skala versehene Vogel'sche Universalspektroskop und giebt in einer Tafel die Absorptionsspektren für die Lösungen des Karamels von einem Gehalt von 0,1, 0,2, 0,3 . . . bis 1 % an chemisch reinem Karamel an. Um eine Beobachtung auszuführen, stellt man zuerst das Spektroskop gegen den Himmel ein, dass die Fraunhofer'schen Linien scharf und klar auf dem farbigen Grunde stehen. Alsdann bringt man das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Gläschen oder Absorptionskästchen vor den Spalt und bestimmt an der Hand der Spektraltafel die Absorptions-

grenze. Ausser der Skala wurde stets auch das Vergleichsprisma benutzt. Es lassen sich auf diese Weise die Grenzen der Absorption ausserordentlich genau feststellen. Bei einiger Uebung kann man eine Genauigkeit von 0,05 % erreichen. Weitere Untersuchungen sind im Gange, um Karamel bei Gegenwart anderer organischer Körper, welche auch Absorptionsstreifen bilden, zu bestimmen. *G. Sonntag.*

L. Kahlenberg, D. J. Davis und **R. E. Fowler:** Die Inversion des Zuckers durch Salze. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 1—23.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers wurden zwei Verfahren angewandt: die Polarisation und die Bestimmung des Gefrierpunktes. Letzteres Verfahren beruht auf der Thatsache, dass jedes Molekül Rohrzucker bei der Inversion in zwei Moleküle zerlegt wird und dass der Grad der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Lösungen durch die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers bedingt wird. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass sie ein halbes Molekulargewicht Rohrzucker und ein halbes Aequivalentgewicht des Salzes in Grammen enthielten. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, dass durch vollständige Inversion mittels Salzsäure die Drehung der $^1/_2$ normalen Rohrzuckerlösung von + 22,62° auf — 7,20° herabgesetzt und der Gefrierpunkt von — 1,114° auf — 2,247° erniedrigt wurde. Die Versuche, bei denen die Mischung von Zucker- und Salzlösung in der Regel im Acetonbade auf 55,5° erhitzt wurde, führten zu folgenden Ergebnissen: Kali-Alaun invertirte den Rohrzucker rasch, noch rascher Aluminiumchlorid. In dem Kali-Alaun ist dabei nur das Aluminiumsulfat wirksam; denn letzteres invertirte den Rohrzucker rasch, während Kaliumsulfat ohne jede Wirkung blieb. Mangansulfat ($MnSO_4$) invertirte den Rohrzucker bei 55,5° überhaupt nicht, Manganchlorür ($MnCl_2$) nur sehr schwach. Zinksulfat wirkt bei 55,5° sehr schwach, bei 100° ziemlich rasch, ebenso Kadmiumchlorid; ein weniger reines Präparat von Kadmiumchlorid invertirte schon bei 55,5° stark. Kadmiumsulfat zeigte nur geringe Einwirkung, etwas stärker wirkte Nickelsulfat. Durch Kupfersulfat und Kupferchlorid wird der Rohrzucker bei längerem Erhitzen auf 55,5° vollständig invertirt; beide Salze werden dabei reducirt, das Kupfersulfat unter Abscheidung von metallischem Kupfer. Quecksilberchlorid wirkt ziemlich langsam invertirend. Kali-Eisen-Alaun und Ammoniak-Eisen-Alaun invertiren den Rohrzucker rasch unter völliger Reduktion. Ammoniumsulfat wirkte weder bei 55,5° noch bei 100°. Den Schluss der Abhandlung bilden theoretische Betrachtungen. Die Verff. empfehlen die Gefrierpunktsmethode namentlich für solche Fälle, in denen das polarimetrische Verfahren wegen der Farbe der Salzlösungen nicht anwendbar ist. *K. Windisch.*

Leopold Jesser: Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohzucker. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, **28**, 626—628.

Zur Ermittelung der Grösse der Zersetzung, welche eine alkalische Rohzuckerlösung beim Kochen erleidet, wurde vom Verf. eine Methode vorgeschlagen (Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1894, **23**, 286), welche im Wesentlichen auf der Eigenschaft des Invertzuckers beruht, beim Kochen mit Alkalien und folgendem Aufkochen mit überschüssiger Säure, Säuren von konstanter Acidität zu bilden. Diese Acidität beträgt auf 100 Theile Hexosen bezogen 23,1 Theile Calciumoxyd. Es wurde dabei die Voraussetzung gemacht, dass in erster Linie eine Hydrolyse der Saccharose eintritt. Ist die Lösung neutral, so bleibt der gebildete Invertzucker als solcher erhalten, ist sie schwächer oder stärker alkalisch, so wird derselbe mehr oder weniger vollständig abgebaut. Setzt man nun nach dem durch eine bestimmte, gemessene Zeit fortgesetzten

Erwärmen bezw. Kochen der Saccharoselösung so viel Alkali zu, als zur vollständigen Zerstörung des Zuckers nöthig ist, und kocht, so kann man aus der Menge des neutralisirten Alkalis einen Schluss auf die ihm entsprechende Invertzuckermenge, somit auf die Quantität der zerstörten Saccharose ziehen. Es erschien nun unzulässig, die Ergebnisse auf Rohzucker zu übertragen, da anzunehmen ist, dass dem organischen Nichtzucker unter Umständen invertirende Eigenschaften zukommen, ferner manche Körper ihre Acidität beim Erhitzen ändern. Die Verff. unternahmen es daher, bei einigen Rohzuckern Bestimmungen der Inversionsfähigkeit in folgender Weise auszuführen: 1. 100 g Rohzucker wurden zu 500 ccm in Wasser gelöst. 200 ccm dieser Lösung wurden mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normallauge 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht, dann mit 50 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure übersättigt, 10 Minuten gekocht und nach dem Erkalten mit Lackmus als Indikator titrirt. 2. 200 ccm obiger Lösung wurden mit 25 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure 10 Minuten gekocht und wie bei 1. titrirt. 3. 50 ccm bezw. 20—30 g Rohzucker dienten zur Bestimmung der Alkalität auf übliche Art. 4. 100 g Rohzucker wurden mit 500 ccm siedendem Wasser übergossen und genau 2 Stunden im Sieden erhalten. Nachher wurden 70 ccm $^1/_{10}$ Normallauge hinzugegeben und die Zerstörung der säurebildenden Körper wie bei 1. ausgeführt. Nach 10 Minuten langem Kochen mit 100—110 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure wurde nach dem Erkalten die überschüssige Säure zurücktitrirt. Alle Kochoperationen wurden am Rückflusskühler ausgeführt. Hiernach war bekannt die konstante Alkalität des Zuckers vor dem 2 Stunden langen Kochen und dieselbe nach dem Kochen. Der Unterschied der auf 100 g Rohzucker reducirten Alkalitäten giebt jene Kalk-, bezw. Alkalimengen an, die von den Säuren neutralisirt wurden, die aus dem Zucker beim Kochen entstanden sind und durch Kochen mit Alkali zerstörten Invertzucker gebildet haben. Da nun von dem nach obiger Art bestimmten Invertzucker 0,012 g einem ccm $^1/_{10}$ Normalalkali entspricht, so lässt sich der gebildete Invertzucker leicht herechnen, wie auch die Berechnung der Gramme zerstörter Saccharose aus den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normallauge durch Multiplikation derselben mit dem Faktor 0,0116 erfolgt. In einer Tabelle sind die Analysenergebnisse von 7 Erstprodukten und 3 Nachprodukten verzeichnet. Die Grösse der Zuckerzerstörung beim Kochen der Rohzuckerlösungen ist bei den einzelnen untersuchten Rohzuckern eine sehr verschiedene und steht in keinem Zusammenhang mit der Alkalität. Daraus folgt, dass auch die Alkalität kein sicheres Zeichen für die Güte eines Zuckers ist. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Zuckerzerstörung bei den untersuchten Erstprodukten mit Ausnahme einer Probe nicht wesentlich von der bei reiner Saccharose beobachteten abweicht, und dass in 2 Fällen, trotz deutlicher Phenolphtalein- und Lackmusalkalität thatsächlich Rohzucker vorliegen, die sich wie neutrale Zuckerlösungen verhalten. Bei den Nachprodukten betrug die zerstörte Zuckermenge das doppelte der bei Erstprodukten beobachteten Menge. Die relativ hohe Inversionsfähigkeit der Nachprodukte sowohl als auch die des einen Erstproduktes muss durch invertirende Körper hervorgerufen worden sein, die nicht zu den normalen bezw. in normalen Mengen vorkommenden Nichtzuckerstoffen gehören dürften und wahrscheinlich die Ueberhitzungsprodukte des Zuckers sind. Diese Eigenschaft der Ueberhitzungsprodukte ist bei der Ausführung mancher der modernen Entzuckerungs- bezw. Aufarbeitungsmethoden der Abläufe wohl im Auge zu behalten, da, abgesehen von dem schon in der Rohfabrik stattfindenden Zuckerverlust unzweifelhaft eine Entwerthung der Rohzucker durch die Steigerung der invertirenden Wirkung ihres Nichtzuckers eintreten wird. *G. Sonntag.*

Oskar Molenda: Ueber eine neue Bestimmungsart des Wassers in Syrupen und ähnlichen Produkten. — Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 28, 621—628.

Das Verfahren, welches der Verf. beschreibt, beruht auf dem Zersetzungsprocess von Calciumkarbid mit Wasser. Zur Bestimmung des frei gewordenen Acetylens, welches als Maassstab für das hinzugefügte Wasser dienen soll, wird der bekannte Scheibler'sche Kohlensäurebestimmungsapparat verwandt. Der Syrup — es können nur Lösungen niederer Koncentrationen, bis 30 %, am Besten solche von 20—27 Saccharometergraden, benutzt werden — in Mengen von 0,09—0,12 g wird auf Filtrirpapierstückchen, welche am Boden der Entwickelungsflasche liegen, gebracht. Das gepulverte Karbid (1,0—1,6 g) wird in das kleine Glasgefäss gefüllt. Die Versuche, welche mit Wasser angestellt wurden, ergaben nicht das Resultat 100 % Wasser, sondern durchschnittlich 98,83 %. Die Hoffnung, dass diese Differenz relativ auch bei Zuckerlösungen konstant bleiben würde, erwies sich als trügerisch. Zuckerlösungen, rein oder unrein, lieferten bedeutend höhere Differenzen zwischen dem derart gefundenen und dem wirklich vorhandenen Wassergehalt. Eine Vergleichung dieser Unterschiede mit den bei reinem Wasser gefundenen ergab keinerlei Zusammenhang. Doch erwiesen sich diese Differenzen unabhängig von dem Reinheitsquotienten der betreffenden Lösungen. Der Durchschnittsunterschied zwischen dem gefundenen und wirklich vorhandenen Wassergehalt betrug 2,568 %. Der Verf. will die Versuche fortsetzen. *G. Sonntag.*

K. Koperski: Ueber eine neue Methode zum Klären von Zuckerprodukten. — Gazeta Cukrownicza 1899, 12, 145; Oestr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, 28, 572—576.

Zum Klären von stark gefärbten, viel Karamel enthaltenden Syrupen für den Zweck der Polarisation soll Kaliumpermanganat und Salzsäure verwandt werden. Durch das entstehende und in statu nascendi wirkende Ozon und Chlor wird der Farbstoff oxydirt und schnelle Klärung erreicht. Verf. hat niemals Inversion durch die zugefügte Salzsäure in der Kälte beobachtet. Es ist von Wichtigkeit, das richtige Maass für die Bildung des Ozons oder des Chlors zu treffen, damit die Flüssigkeit vollständig entfärbt wird. Hierzu gehört eine gewisse Praxis. Die Salzsäure ist sofort auf einmal und das Permanganat zu je 2 ccm hinzuzufügen, worauf unter beständigem Rühren abgekühlt werden muss. Die Flüssigkeit kann nach einigen Minuten polarisirt werden. Verf. theilt eine Reihe von Versuchen mit und giebt die folgenden Arten der Versuchsdurchführung an.

I. 65,120 g Syrup werden auf ein Volumen von 250 ccm verdünnt. 50 ccm werden in einen 100 ccm-Kolben gefüllt, Salzsäure wird je nach dem zu untersuchenden Produkte in der Menge von 2—10 ccm (beim Normalgewicht Melasse 15 ccm) hinzugefügt; Kaliumpermanganat ist zu 2 ccm so lange zuzugiessen, bis eine vollständige Entfärbung eintritt; das Kölbchen wird mit kaltem Wasser abgekühlt. Wenn sich ein Niederschlag bildet und die Flüssigkeit sich nicht entfärbt, ist 0,5 oder 1 ccm Salzsäure hinzuzufügen, worauf sich der Niederschlag sofort zerlegt und die Flüssigkeit klar wird. Nach gehöriger Entfärbung ist auf 100 ccm aufzufüllen, worauf filtrirt und polarisirt wird. Bei der Inversion sind 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben zu füllen, 10 ccm Salzsäure zuzugiessen, worauf im Wasserbade 5 Minuten auf 55°—57° R. erhitzt wird; bei andauerndem Umrühren kühlt sich die Flüssigkeit rasch ab, worauf Kaliumpermanganat zu je 2 ccm so lange zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist; dann wird bis zur Marke aufgefüllt und polarisirt.

II. 26,048 g Syrup werden in einen 100 ccm-Kolben gefüllt und wie oben 2—10 ccm Salzsäure und hierauf so lange je 2 ccm Kaliumpermanganat zugesetzt, bis vollständige Entfärbung eintritt. Nach gehöriger Entfärbung wird aufgefüllt, filtrirt, von dem abgeklärten Filtrate werden 50 ccm abgemessen und in einen 100 ccm-Kolben gegossen; hierauf werden 10 ccm Salzsäure zugesetzt und der Kolben im Wasserbade auf 55°—57° R. fünf Minuten erhitzt. Im Falle die Flüssigkeit dunkler werden sollte, sind einige Tropfen Kaliumpermanganat zuzusetzen und sonst ist wie oben zu verfahren. Der Rest des Filtrates ist zur direkten Polarisation zu verwenden. *G. Sonntag.*

R. Bodmer, Norman Leonard und H. M. Smith: Analyse von „Golden Syrup". — Analyst 1899, **24**, 253—257.

Ein grosser Theil der als „Golden Syrup" im Handel vorkommenden Säfte ist nicht das Produkt einer unvollständigen Inversion von Rohrzucker, sondern besteht aus einem Gemisch von Rohrzuckerlösung mit Stärkesyrup. Diese Erzeugnisse enthalten daher Dextrin, Maltose und reichliche Mengen Dextrose. Unter der Annahme, dass echter „Golden Syrup" die specifische Drehung $[\alpha]_D = +16^0$, Stärkesyrup $[\alpha]_D = +110^0$ besitzt, lässt sich der Gehalt an Stärkesyrup nach der Formel $\frac{100\,[\alpha]_D - 16}{110 - 16}$ berechnen.

Für eine weitere Untersuchung geben die Verff. die folgende, von ihnen benutzte Methode an:

Die Wasserbestimmung geschieht durch Bestimmung des specifischen Gewichtes einer 10%-igen Lösung; das Drehungsvermögen wird in der, wenn nöthig mit Thierkohle entfärbten 10%-igen Lösung bestimmt. Die Asche wird bestimmt durch Eindampfen von 10 oder 20 ccm der Syruplösung mit 1 oder 2 Tropfen koncentrirter Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes, von dessen Gewicht $^1/_{10}$ abgezogen wird. Das Reduktionsvermögen wird gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung in folgender Weise bestimmt: a) 10 ccm der 10%-igen Lösung werden auf 100 ccm verdünnt und das Reduktionsvermögen mit 20 ccm Fehling'scher Lösung auf 10 ccm der verdünnten Zuckerlösung ermittelt. b) 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Wasser, welches 5 ccm konc. Salzsäure enthält, auf 50 ccm verdünnt, 10 Minuten nicht über 68° erhitzt, abgekühlt, alkalisch gemacht und auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm Fehling'scher Lösung behandelt. c) 10 ccm der 10%-igen Lösung werden mit Wasser, welches 1,5 ccm konc. Schwefelsäure enthält, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, abgekühlt, alkalisch gemacht und auf 100 ccm verdünnt. 30 ccm Fehling'scher Lösung werden für 10 ccm dieser Lösung benutzt. Nach a) erhält man auf diese Weise die reducirende Wirkung von Invertzucker, Dextrose und Maltose, nach b) tritt die Wirkung des invertirten Rohrzuckers hinzu, während nach c) der „verlängerten Inversion" auch das Dextrin des Stärkesyrups invertirt ist. Die erhaltenen Reduktionswerthe sind in einer Tabelle, welche die Ergebnisse der Prüfungen von 26 Syrupen enthält, auf Glukose berechnet, in Procenten des ursprünglichen Syrups angegeben und K_1, K_2, K_3 bezeichnet. Von den 26 Proben bestanden höchstwahrscheinlich nur 7 aus Invertzuckersyrup, während die übrigen sämmtlich nach der hohen specifischen Drehung und der bedeutenden Vermehrung des Reduktionsvermögens nach verlängerter Hydrolyse als mit mehr oder weniger Stärkesyrup verfälscht sich erwiesen. Um aus der specifischen Drehung und dem Reduktionsvermögen den Gehalt an den Zuckerarten annähernd zu bestimmen, legen die Verff. den wasserfreien Stärkezucker des

Handels mit einem Reduktionsvermögen 53 und der spec. Drehung + 134° zu Grunde. Ist s der Procentgehalt an Rohrzucker ($K = 0$, $[\alpha]_D = + 66{,}5°$), i der an Invertzucker $K = 100$, $[\alpha]_D = - 23{,}1°$), x der an Stärkezucker des Handels, so ergiebt sich: $K_1 = i + 0{,}53\,x$, $K_2 = i + 0{,}53\,x + \frac{100\,s}{95}$, $[\alpha]_D = \frac{66{,}5\,s + 134\,x - 23{,}1\,i}{100}$. Daraus folgt

$$\text{I. } s = \frac{95\,(K_2 - K_1)}{100}, \quad \text{II. } x = 0{,}685\,[\alpha]_D + 0{,}16\,K_1 - 0{,}455\,s, \quad \text{III. } i = K_1 - 0{,}53\,x.$$

Vergl. auch das nachfolgende Referat. *G. Sonntag.*

Alex K. Miller und **J. P. Potts:** Bemerkungen über die Analyse einiger Zuckersyrupe. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 18, 1091—1093.

Die Arbeit ist eine Kritik der Abhandlung von Bodmer, Norman Leonard und Smith über die Analyse von „Golden Syrup". (Vergl. das vorstehende Referat.) Bezüglich des analytischen Verfahrens wird bemerkt, dass auch eine Stickstoffbestimmung nützlich sein kann, um Aufschluss über die Beschaffenheit oder den Reinheitsgrad des Syrups zu geben; zur Bestimmung des Wassers wird die Anwendung des Faktors 3,86 bemängelt. Die Reduktionswirkung nach der „verlängerten Inversion" ist von verschiedenen chemischen Reaktionen abhängig und die Bestimmung daher für quantitative Zwecke werthlos. Für die Bestimmung mittelst Fehling'scher Lösung sollte eine einheitliche Arbeitsweise benutzt werden. Endlich besitzt Invertzucker nicht das gleiche Reduktionsvermögen wie Dextrose. Ferner gehen die Verff. auf die in der genannten Abhandlung angegebene Berechnungsweise ein. Sie tadeln, dass Stärkezucker des Handels zu Grunde gelegt wird, welcher nicht als einheitlicher Körper angesehen werden darf, und dessen Drehungs- und Reduktionsvermögen innerhalb weiter Grenzen schwanken, so dass es nicht berechtigt ist, die als Mittel angegebenen Werthe zu benutzen. Sie finden ferner Fehler in der Berechnung von angeführten Beispielen und sprechen sich dahin aus, dass die Methode auch nur annähernd richtige Ergebnisse nicht liefern kann. Zum Schluss betonen die Verff., dass es ein ausreichendes Verfahren zur Analyse von Zuckersyrupen nicht giebt. Die polarimetrischen Prüfungen, die Bestimmung des Drehungsvermögens vor und nach der Inversion, gegebenen Falles nach der Gährung vermögen gute Anhaltspunkte zu geben.

G. Sonntag.

J. Saleski: Ueber den Einfluss einiger künstlicher Zuckerpräparate auf die Verdauungsprocesse. — Pharmac. Journ. 1898, 20, 341; Chem.-Ztg. 1898, 22, Rep. 236.

Wässerige Lösungen von Zuckerin, Sulfinid und Krystallose vermindern die fermentative Wirkung des Magensaftes bedeutend, weniger die des Pankreassaftes. Die Fermentation der Stärke wird durch sie nicht beeinflusst, erhöht wird dagegen die fettzersetzende Wirkung des Pankreassaftes. *W. Karsch.*

N. Buratschenko: Ueber Saccharin. — Farmazeft 1899, 7, 1130; Chem.-Ztg. 1899, 23, Rep. 372.

Zur Prüfung der Wirkung des Saccharins auf die eiweisslösende Kraft des Pepsins sind von L. Nenki (Gazeta Lekarska) folgende Versuche angestellt: 10 g hartgekochtes Hühnereiweiss, 86 ccm verdünnte Salzsäure (10 ccm officinelle Salzsäure auf 1 l) und 4 ccm Pepsinlösung (5 g Pepsin in 100 ccm Wasser) wurden gemischt, in 5 Theile getheilt und mit 0,0—0,1—0,25—0,5—1,0 g Saccharin versetzt. Nach 7 Stunden war in den beiden ersten Portionen alles Eiweiss gelöst, in den übrigen propor-

tional der Menge des vorhandenen Saccharins. Ferner wurden gemischt a) 95 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure, 4 ccm Pepsin; b) 95 ccm Wasser, 1 ccm Salzsäure, 4 ccm Pepsin und 0,22 ccm Saccharinlösung (1:500); c) 95 ccm Rheinwein, 1 ccm Salzsäure, 4 ccm Pepsin; d) 95 ccm Rheinwein, 1,25 ccm Salzsäure, 5 ccm Pepsin und 50 g Zucker Jeder Portion wurden 10 g feingehacktes, hartgekochtes Hühnereiweiss, gleich 1,25 g Eiweiss, zugesetzt und 24 Stunden bei 38° stehen gelassen. Gelöst hatte sich Eiweiss in Procenten bei a) 86,7; b) 85,2; c) 66,1; d) 66,9, woraus hervorgeht, dass eine Zuckerlösung die Peptonisirung des Eiweisses in grösserem Maasse beeinträchtigt, als eine Saccharinlösung von demselben Süssigkeitsgrade, welcher für das Saccharin 250-mal so gross als für Zucker angenommen wurde. Gewöhnlicher Rheinwein stört die Peptonisirung bedeutend mehr, als diejenigen Mengen Saccharin, die gewöhnlich in den Nahrungsmitteln in Betracht kommen. *G. Sonntag.*

Patente.

R. Stutzer und **W. Wernekink** in Güstrow. Vorscheideverfahren für Rohsaft. D.R.P. 102 163 vom 17. August 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 388.

Der Rübenrohsaft wird bei 45 bis 75° mit schwefliger Säure behandelt, bis das Eiweiss, welches dabei in grossen Flocken niederfällt, vollständig ausgeschieden ist. Hierbei werden gleichzeitig organische Säuren aus ihren Salzen frei gemacht, wodurch die Acidität des Saftes sich erhöht; Inversion der Saccharose soll aber nicht eintreten. Darauf neutralisirt man den Saft durch Baryt oder Kalk, wobei die organischen Säuren als Kalk oder Barytsalze ausfallen, und filtrirt den erzeugten, an sich schwer filtrirbaren Niederschlag unter Zusatz von Rieselguhr bei 80 bis 85° ab.

Louis Rivière in Paris: Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Karbide der Erdalkalimetalle, besonders Calciumkarbid. D.R.P. 105 208 vom 24. September 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 938.

Man reinigt die Säfte durch Alkalien, besonders Kalk im Entstehungszustande durch Einbringen von Calciumkarbid (oder Barium- oder Strontiumkarbid), wobei sich als Nebenprodukt Acetylengas bildet, welches zur Beleuchtung benutzt wird.

Johannes C. Boot in Klatten, Insel Java, Holländisch Indien: Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säure. D.R.P. 106 121 vom 25. August 1898 und D.R.P. 106 122 vom 12. Februar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 54.

Nachdem die Zuckerlösung in bekannter Weise durch Zink und schweflige Säure entfärbt ist, wobei sich zunächst Zinkhydrosulfit bildet, wird zur Fällung des schädlichen Zinks aus der Zuckerlösung ein lösliches Ferrocyanür, z. B. Ferrocyankalium, zugesetzt, wobei auch Spuren Eisen und gewisse organische Verunreinigungen mit ausfallen.

Das Verfahren gemäss D.R.P. 106 121 wird durch D.R.P. 106 122 dahin verändert, dass nach der Behandlung mit schwefliger Säure (ohne Zink) ein lösliches Ferrocyanür zugesetzt wird. Dieses fällt die vorhandenen Spuren Eisen, welche sonst bewirken, dass der entfärbte Saft sich im Verlauf des Verfahrens von Neuem färbt, was auf die Oxydation von Eisensalzen zurückzuführen ist.

Theodor Drost, in F. **Drost & Schulz**, Berlin: Krystallisirverfahren für Zucker und Salze. D.R.P. 99 234 vom 22. Februar 1895. — Patentbl. 1899, **20**, 110.

Um in Krystallmassen, z. B. von Zucker oder Salzen, koncentrirte Lösungen derselben gleichmässig zu vertheilen und so z. B. Formzucker in festen, gleichmässig dichten Stücken zu erhalten, werden die Krystallmassen in der Form von Kuchen oder wenigstens so zusammengehalten, dass die einzelnen Krystalle ihre Lage gegen einander nicht ändern können, einer so langsamen Drehung unterworfen, dass die Flüssigkeit unter dem Einfluss ihrer Schwerkraft gleichmässig erhalten bleibt, z. B. mit Hülfe von Zuckerformkasten, welche am Umfang einer

sich langsam drehenden Trommel angebracht sind. Hierbei kann gleichzeitig unter Anwendung von Wärme das Trocknen der Krystallmassen, z. B. des Formzuckers bewirkt werden.

Max Stentzel in Eichenbarleben: Verfahren zur Reinigung von Schleuderablaufsyrup mittelst Aetzkalks, Kohlensäure und schwefliger Säure. D.R.P. 105 320 vom 26. Mai 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 938.

Der Ablaufsyrup wird mit gereinigtem Dünnsaft oder Wasser bis zur Dichte des Dicksaftes verdünnt, unter Zusatz von 3% Aetzkalk, gesondert von den anderen Säften des Fabrikbetriebes, stark gekocht, um die Pektinstoffe zu zersetzen und die Viskosität des Syrups zu vermindern, und zunächst mit Kohlensäure und nach Filtration mit schwefliger Säure saturirt.

Franz Malinski in Ronov bei Prisbyslau: Verfahren zur Darstellung von Stärkezucker aus Stärke mittelst Flusssäure. D.R.P. 103 592 vom 16. December 1897. — Patentbl. 1899, **20**, 672.

Auf 100 kg in einer beliebigen Menge Wasser ausgerührter Stärke wendet man ½ kg 50%-ige oder 1 kg 20%-ige wässerige Fluorwasserstoffsäure zur Verzuckerung an, indem man die Säure mit 10 l Wasser verdünnt, von der Säuremischung die Hälfte zu der aufgerührten Stärke und die andere Hälfte in das Konvertergefäss giesst und, sobald diese ins Sieden gebracht ist, die Stärkemischung gleichmässig zufliessen lässt, wobei das Kochen nicht unterbrochen werden darf und unter 1 Atmosphäre Druck zu Ende verzuckert. Dann wird die Flusssäure wieder durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk als Fluorcalcium vollständig entfernt, welches auch in Zuckerlösung absolut unlöslich ist. Der erzeugte Zuckersyrup enthält infolge dessen höchstens 10% von der Menge Asche, welche sich sonst im Stärkezucker vorfindet; in dieser Asche kann nicht einmal durch Spektralanalyse Fluorcalcium nachgewiesen werden und der süsse Geschmack des Zuckersyrups ist ungewöhnlich rein. Das durch Filterschlammpressen abfiltrirte Fluorcalcium wird wieder zur Herstellung von Flusssäure benutzt. *A. Bömer.*

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Georg Weinedel: Die Technik der künstlichen und natürlichen Fruchtsaft- und Essenzenfabrikation. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 750—751, 759—762 und 770—771.

Verf. theilt eine grosse Anzahl von Vorschriften zur Herstellung von Aetheressenzen, Essenzen, Färbemitteln, Säften, Schaumerzeugungsmitteln und aromatischen Weinen mit. Die Vorschriften zeigen, wie mit der Entwickelung der Mineralwasserindustrie die Kunst der Erzeugung von in Bezug auf Geruch und Geschmach abgerundeten Essenzen durch Mischung der verschiedenartigsten einschlägigen Stoffe Schritt hält und wie dadurch eine eingehende chemische Untersuchung der Gemische die weitgehendsten Anforderungen stellt.

Als „Aetheressenzen“ bezeichnet Verf. im Allgemeinen Gemische von Fruchtäthern mit Weingeist, Kognak, aromatischen Wässern und verschiedenen Weinen, während unter „Essenzen“ destillirte Auszüge aus den einschlägigen Pflanzentheilen zusammengefasst sind, die noch mit Kognak, Weinen, ätherischen Oelen und anderen Riechstoffen Verstärkungen erfahren haben.

An die „Färbemittel“ wird die Anforderung gestellt, dass sie giftfrei, in Wasser und verdünntem Alkohol löslich und gegen Fruchtsäuren und Kohlensäure beständig sind.

Die „Säfte“ theilt Verf. folgendermaassen ein: 1. Künstliche Syrupe sind Mischungen von Zuckersyrup mit Essenzen, Citronensäure und Farbstoff. 2. Natürliche Fruchtsyrupe sind Mischungen aus gezuckerten, auch durch Essenzen oder Spirituosen verstärkten, gesäuerten und gefärbten Fruchtpresssäften. [Derartige Säfte

können keinen Anspruch mehr auf die Bezeichnung „natürliche Fruchtsäfte" machen. — Ref.]. 3. „Limonadenfruchtsyrupe" sind im Allgemeinen Mischungen aus Fruchtsyrupen mit Essenzen, Weinen u. s. w. 4. Schäumende Limonadenfruchtsyrupe sind Gemische aus Säften der Gruppe 3 mit Schaumerzeugungsmitteln.

Als „Schaumerzeugungsmittel" werden eine 5%-ige alkoholhaltige Saponinlösung und eine 20% Glycerin enthaltende wässerige Quillaiarindenabkochung (1 + 2) empfohlen.

Als „aromatische Weine" endlich bezeichnet Verf. Auszüge, welche aus Früchten mit Weinen unter Zusatz von Kognak oder Spiritus erhalten wurden.

In der Frage der Zulässigkeit der Verwendung von Saccharin zu Brauselimonaden steht Verf. auf dem Standpunkt, dass zwar der Wortlaut des Süssstoffgesetzes zu Zweifeln Veranlassung giebt, jedoch der Gesetzgeber beabsichtigt hat, in angeführtem Gesetze unter den Fruchtsäften auch die Brauselimonaden zu treffen.

A. Juckenack.

Frehse: Champagnerlimonaden. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 347—348.

Während bisher zur Erzielung eines anhaltenden Schaumes bei Brauselimonaden Auszüge aus Seifen- oder Quillaiarinde- und auch Saponinlösungen Verwendung fanden, wurden vom Verf. in neuerer Zeit auch Auszüge aus Süssholzwurzel und Lösungen von Glycyrrhyzin beobachtet, welche ebenfalls das von Frehse früher für Saponin angegebene Verhalten (Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 13—16; diese Zeitschr. 1899, **2**, 939) zeigen. Sie verursachen also auch anhaltende Schaumbildung, werden durch heisse Salzsäure gefällt und liefern mit konc. Schwefelsäure Rothviolettfärbung.

Zum Unterschiede von Saponin wird Glycyrrhyzin schon in der Kälte durch Salzsäure, Natrium-, Calcium- und Ferrochlorid gefällt. Bei Gegenwart von Zucker und Glycerin, welches vielfach Auszügen aus Seifenwurzel und Süssholz sowie auch Saccharinlösungen zur Haltbarmachung zugesetzt wird, tritt bei der Untersuchung der Limonaden sehr häufig eine Verschleierung der Glycyrrhyzinreaktion ein. Man fällt alsdann die Limonade mit Bleiessig, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoffwasser. Bei Gegenwart von Weinsäure in der Limonade bleibt das Glycyrrhyzin mit dem Schwefelblei auf dem Filter. Man wäscht jetzt langsam den Filterinhalt mit stark verdünnter Salzsäure, darauf schnell mit Wasser aus und zieht ihn endlich zuerst mit reinem und dann mit ammoniakalischem Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten bei Gegenwart von Glycyrrhyzin einen Rückstand, der sich durch einen eigenartig süssen Geschmack auszeichnet und die oben angegebenen Reaktionen giebt. *A. Juckenack.*

Honig.

C. Hoitsema: Honiganalysen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 439—441.

Verf. theilt zur Erkennung reiner Naturhonige die Zusammensetzung einiger unzweifelhaft echter Honigsorten mit.

Die Untersuchungen wurden nach folgenden Methoden ausgeführt: 1. Das specifische Gewicht wurde in der gekühlten und filtrirten Lösung 1 + 2 bei 15° mit der Westphal'schen Waage bestimmt. 2. Als Pollen und Wachs ist der unter 1. erhaltene, mit warmem Wasser nachgespülte und bei 100° getrocknete Filterrückstand verstanden. 3. Zur Wasserbestimmung wurden ca. 5 g auf einem Uhrglase im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht (mehrere Wochen)

getrocknet. 4. Die **Polarisation** wurde nach J. König (Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., 1898, S. 474) ausgeführt. 5. **Asche** und 6. **Reducirender Zucker** und **Rohrzucker** wurden in üblicher Weise bestimmt. Die Inversion geschah in einer Lösung 5 : 250 mit 5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 während einer halben Stunde im kochenden Wasserbade.

Nachstehende Zusammenstellungen geben über den Ursprung, die Gewinnungsart und die Zusammensetzung der untersuchten Honigsorten Aufschluss.

No.	Nähere Bezeichnung		Konsistenz	Farbe	Spec. Gew.	Wasser %	Reducirender Zucker %	Rohrzucker %	Pollen und Wachs %	Asche %	Polarisation
1	Buchweizenhonig	Schleuderhonig	dick syrupartig	dunkelbraun	1,140	17,8	74,4	0,7	0,04	0,12	— 5,0
2		Leckhonig . .	desgl.		1,110	11,8	73,1	0,2	0,18	0,13	— 9,1
3		Presshonig . .	syrupartig		1,113	8,3	74,2	1,3	0,35	—	— 5,0
4		Leckhonig . .	dick syrupartig	braun	1,105	16,2	72,2	1,2	0,12	0,20	— 3,3
5	Haidehonig	Presshonig . .	syrupartig	gelbbraun	1,111	10,9	72,6	0,5	0,02	0,34	— 7,1
6		Leckhonig . .	dick syrupartig		1,112	13,7	73,3	2,1	0,13	0,29	— 7,0
7		Presshonig . .	dünn syrupartig		1,102	15,9	71,2	1,3	0,08	0,33	— 5,7
8		Seimhonig . .	syrupartig		1,110	12,6	73,1	—	0,46	0,24	— 5,2
9	Lindenhonig, Schleuderhonig		fest	hellgelb	1,115	14,9	72,6	2,6	0,02	0,24	— 3,1
10	Honig unbek. Herkunft		desgl.		1,112	8,9	73,3	6,4	0,12	0,20	— 3,0

A. Juckenack.

Haenle: Beitrag zur Kenntniss des Honigs. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 742.

Verf. hat mit verschiedenen Zuckerarten Fütterungsversuche bei Bienen angestellt, um zu erkennen, wie sich die fertigen Erzeugnisse von reinem Honig, also dem Erzeugniss der Bienen, dem ausschliesslich Blüthen- und Pflanzensäfte zu Grunde liegen, unterscheiden.

Zunächst wurde zur Fütterung eine 33,77%-ige Zuckerlösung, die im Verhältniss 1 + 2 verdünnt im 200 mm-Rohr des Soleil-Duboscq'schen Polarisationsapparates + 96° drehte, in drei Versuchsabschnitten benutzt. In der dritten Versuchsreihe wurde die Lösung zuvor invertirt und drehte dann — 13°.

Die Erzeugnisse sämmtlicher drei zeitlich aufeinander folgender Fütterungsversuche waren braun bis dunkelbraun, dickflüssig, sehr süss, vollkommen frei von Aroma und zeigten eine Polarisation von — 3°. Nach der 1. und 2. Fütterung wurden ausserdem Spuren von Dextrin angetroffen. Im Mai des darauffolgenden Jahres wurde die künstliche Fütterung aufgegeben und standen den Bienen jetzt Wiesen-, Baum- und Gartenblüthen zur Verfügung. Die alsdann bis Juli in zwei Abschnitten gesammelte 1. und 2. Blüthentracht lieferte gelben, dextrinfreien, dickflüssigen, süssen Honig mit feinem Wiesenblüthenaroma und einer Polarisation von — 37° und — 35°. Während der 3. Blüthentracht, die nur spärliche Nahrung bot, suchten die Bienen eine nahe Konservenfabrik auf und bevorzugten hier den Zucker, in dem Früchte lagen, also invertirten Zucker, und zwar besonders den von Nüssen und Zwetschgen, während sie gelösten Rohrzucker mieden. Es deckt sich diese Beobachtung mit den Erfahrungen, die bei der Fütterung mit Rohr- und Invertzucker, wie oben angegeben, gesammelt wurden, und die zeigen, dass bei beiden Fütterungen die Endprodukte fast

dieselben sind, trotzdem in einem Falle die Rohrzuckerlösung durch die Bienen um 100° Drehung, also von + 97° zu — 3° Polarisation verändert werden musste, während beim Invertzucker nur eine Verschiebung der Polarisation um 10°, also von — 13° zu — 3° stattfand. — Der Honig der erwähnten 3. Blüthentracht (mit Zuckerdiebstahl) war dickflüssig, braun, mit süssem, wabenartigem Geschmack und besass eine Polarisation von — 12° und — 15°.

Verf. untersuchte ferner Honigerzeugnisse der Zuckerhonigfabrik in Visselhövede bei Hamburg, welche aus Mischungen von Haidehonig und reinem Invertzucker bestanden und den charakteristischen Geruch des Haidehonigs besassen. Diese Erzeugnisse waren braun, dickflüssig, salbenartig, von bittersüssem Geschmack und zeigten eine Drehung von — 44°, — 41° und — 50°. Verf. spricht sich entschieden gegen die Bezeichnung „Tafelhonig" für derartige Mischungen aus, indem er die Begriffe „Tafelbutter" und „Tafelobst" zum Vergleich heranzieht und vorschlägt, die Namen „Mellinzucker" oder „Melline" zu wählen.

Auf Grund seiner Arbeiten hält Verf. die in seinem Buche „Die Chemie des Honigs" aufgestellte Normaldrehung für richtig, da die durch künstliche Fütterung erzeugten Honige diese Normaldrehung bei Weitem nicht erreichen, sondern von links in der Richtung nach dem Nullpunkte abweichen und sich gegen — 3° bewegen, während die sogenannten Zuckerhonige die Normaldrehung in entgegengesetzter Richtung übersteigen und eine Drehung von nahezu — 50° aufweisen. Verf. wird nach einer weiteren Jahresarbeit die Schlussfolgerungen vervollkommnen.

A. Juckenack.

Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Max Fischer: Ueber ein neues Verfahren direkter Stärkebestimmung in der Kartoffel. — Fühling's landwirthsch. Zeitg. 1898, Sonderabdruck.

Für die Züchter neuer leistungsfähiger Kartoffelsorten ist die Kenntniss des Stärkegehalts von der grössten Bedeutung. Die Sämlinge sind daher von den Züchtern auch immer mit nach Stärkegehalt ausgewählt worden, wobei der letztere aus dem nach Stohmann ermittelten specifischen Gewichte an der Hand der Tabellen von Maercker, Morgen, Holdefleiss, Abesser und Behrend festgestellt wurde. Der Verf. weist nun nach, wie schon andere Forscher vor ihm, dass diese bisher allgemein übliche Methode der Stärkebestimmung in der Kartoffel zu ganz falschen Schlüssen über den Stärkegehalt einer Kartoffel führen kann. Er erhielt Differenzen zwischen dem aus dem specifischen Gewicht ermittelten Stärkegehalt und dem wirklichen bis zu 4,38 % und empfiehlt daher, diese ungenaue Methode zu verlassen und durch ein neues Verfahren der direkten Stärkebestimmung zu ersetzen. Hauptbedingung bei dem vom Verf. ausgearbeiteten Verfahren ist die Herstellung eines Feinbreies aus den zu untersuchenden Kartoffeln. Derselbe wird erhalten nach dem Keil-Dolle'schen Schnellbohrungsprincip unter Anwendung eines Scheibenbohrers von M. Wahrendorf in Oschersleben. Der Verf. giebt eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung des Apparats, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss. Die gewonnene Breimasse, welche alsbald gewogen werden muss, beträgt bei mittleren Kartoffeln zwischen 7 und 10 g. Dieselbe wird mit destillirtem Wasser auf einen mit Glaswolle beschickten Trichter gebracht und der Filterrückstand mit etwa 1 l Wasser nachgespült. Das die Hauptmenge der Stärke enthaltende Filtrat wird nach 3 Stunden

dekantirt, der Bodensatz mit 1 l Wasser aufgerührt und die Flüssigkeit nach zweistündigem Stehen wieder abgegossen, worauf das Auswaschen und Dekantiren nach einstündigem Stehen nochmals vorgenommen wird. Der Rückstand wird dann auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und gewogen. Die so gewonnene Stärkemenge ergiebt, mit 1,28 multiplicirt, im Mittel die ganze, in der benutzten Breimenge wirklich enthalten gewesene Stärke. Der Faktor 1,28 ergiebt sich aus der mittleren Stärkeausbeute, welche im Mittel zu 78% gefunden wurde. Die übrigen 22% verbleiben, von Fleischtheilen der Kartoffel eingeschlossen, auf dem Glaswollfilter. Dieses Verfahren soll nach den Untersuchungen des Verf. viel genauer sein als das alte Verfahren der Stärkebestimmung aus dem specifischen Gewicht. Besonders hervorzuheben ist, dass das neue Verfahren die Individualität der Knollle mehr erkennen lässt. Die Differenzen zwischen der wirklichen und der nach dem beschriebenen Verfahren gefundenen Stärke betragen etwa 1%.

Der mit der Bohrmaschine erhaltene Feinbrei eignet sich auch besonders gut zur Ausführung vollständiger Analysen. Der Werth, welcher bei der Säureverzuckerung mit anschliessendem Allihn'schen Verfahren gefunden wird, kann als Gesammtmenge der wirklichen Stärke angesehen werden und das, was sich daraus durch Multiplikation mit 1,1 ergiebt, darf als Gesammtmenge der sticksofffreien Extraktstoffe gelten. *A. Hebebrand.*

E. Pfuhl: Ueber eine Massenerkrankung durch Vergiftung mit stark solaninhaltigen Kartoffeln. — Deutsche med. Wochenschr. 1899, **25**, 753—754.

Der Verf. berichtet über eine Massenerkrankung von Soldaten, bei der nicht nur die Krankheitserscheinungen mit denen der Solaninvergiftung übereinstimmten, sondern auch der Solaningehalt der genossenen Kartoffeln zur Vergiftung ausreichte. Bei Solaningaben von 0,2 bis 0,4 g treten Vergiftungserscheinungen, die besonders in akutem Magen- und Darmkatarrh, Kopfschmerz, Schwindel und Schläfrigkeit sich äussern, auf. In dem vorliegenden Falle, welcher sich Ende Mai 1898 ereignete, waren für den Mann 1½ kg einer grossen, weissen, rundlichen, wenige Keime zeigenden Kartoffelsorte gekocht worden. Diese Kartoffeln enthielten ungekocht 0,038% Solanin und im gekochten Zustande 0,024%, sodass die Soldaten, welche die ganze Portion gegessen hatten, etwa 0,3 g Solanin zu sich genommen haben. Die Untersuchung der Kartoffeln wurde von Schnell ausgeführt (Apoth.-Ztg. 1898, **13**, 775; diese Zeitschr. 1899, **2**, 727). *A. Hebebrand.*

Stanislaus Epstein: Untersuchungen über die Borscht oder Barszcz genannte Gährung der rothen Rüben. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 145—157.

Unter dem Namen Borscht oder Barszcz versteht man in Russland eine Suppe, deren Grundlage der vergohrene Saft rother Rüben bildet. Die Gährung der mit Wasser angesetzten, in Stücke geschnittenen rothen Rüben wird nach 8-tägigem Stehen des Gemisches in der Nähe eines warmen Ofens unterbrochen und die Flüssigkeit durch Koliren von den farblos gewordenen Rüben getrennt. Bei richtigem Verlauf der Gährung resultirt eine aromatische säuerliche Flüssigkeit, welche bei vom Verf. angestellten Versuchen 0,61% Säure, auf Milchsäure berechnet, enthielt. Etwa 7% der Gesammtsäure erwiesen sich als Essigsäure, der Rest als Milchsäure. Die bakteriologische Untersuchung des Barszcz ergab das Vorhandensein von drei Arten von Mikroorganismen, welche im Stande sind, die Milchsäuregährung hervorzurufen. Das eine Milchsäurebakterium (z) vermochte im Gegensatz zu den beiden anderen

den Milchzucker nicht zu spalten. Man kann also im vorliegenden Falle nicht von einer specifischen Milchsäuregährung in dem früher üblichen Sinne sprechen.

A. Hebebrand.

Rudolf Aderhold: Notiz über die Verderber von Gemüsekonserven. — Centralbl. Bakteriol., II. Abth., 1899, **5**, 17—20.

Auch in bestgeleiteten Konservenfabriken geht alljährlich ein gewisser Procentsatz der sterilisirten Gemüse zu Grunde. Die dieses Verderben bewirkenden Mikroorganismen haben entweder im Sporenzustande das Sterilisiren überstanden oder sie sind nachträglich in die Büchsen gelangt. Verf. untersuchte 10 Proben von verdorbenen Gemüsekonserven, die in Glasgefässen konservirt waren; letztere waren durch Glasdeckel verschliessbar, die mit einem Gummiring gedichtet und durch den Luftdruck nach erfolgter Sterilisation fest aufgepresst wurden. Die Konserven selbst waren wenig verändert, die Brühe war aber trübe und sauer. Der Säuregehalt der Brühe entsprach in je 10 ccm: bei Spargel (Geruch säuerlich) 1,6, 2,8, 2,3 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali, bei Schnittbohnen (Geruch faulig-säuerlich) 4,5, bei Mohrrüben (Geruch rein, süsslich) 2,3, bei Erbsen 2,8, 2,6, 2,5, 9,6, 1,5 ccm $^1/_{10}$ N.-Alkali; die stark sauren Erbsen hatten einen schlechten Geruch nach Buttersäure. In den Konserven wurden verschiedene Arten von Mikroorganismen gefunden, sie waren aber sämmtlich abgestorben; Sporen waren nicht vorhanden. Verf. schliesst aus seinen Befunden, dass es weder für eine bestimmte Gemüseart specifische Gemüsezerstörer, noch specifische Gemüsezerstörer überhaupt giebt; in allen Fällen mit Ausnahme der Mohrrüben darf das Verderben auf einen einzigen Organismus zurückgeführt werden. *K. Windisch.*

Em. Bourquelot und **H. Hérissey:** Ueber die Zusammensetzung des Albumens des Samens des Johannisbrotbaums; Bildung von Galaktose und Mannose durch Hydrolyse. — Compt. rend. 1899, **129**, 228—231.

Nach den Untersuchungen von Effront (Compt. rend. 1897, **124**, 38, 116, 309) besteht das Endosperm des Samens des Johannisbrotbaumes zum grössten Theil aus einem Kohlenhydrat, dem Karoubin. Dasselbe geht bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über, welchen Effront Karoubinose nennt. Marlière (La Cellule 1897, **13**, 7) dagegen erhielt bei der Hydrolyse des Karoubins ein Gemisch von Dextrose, Lävulose und Galaktose, während Alb. van Ekenstein nur Mannose nachweisen konnte. Um diese Widersprüche aufzuklären, haben die Verff. ebenfalls das Karoubin hydrolysirt und dasselbe zu diesem Zwecke im Autoklaven mit 4%-iger Schwefelsäure anderthalb Stunden lang auf 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt enthielt neben 12—15% unlöslicher Substanz Galaktose und Mannose. Die beiden Zucker wurden mit Hülfe von Aether-Alkohol getrennt und im krystallisirten Zustande abgeschieden. *A. Hebebrand.*

Em. Bourquelot und **H. Hérissey:** Ueber die Zusammensetzung des Albumens des Samens des Johannisbrotbaums. — Compt. rend. 1899, **129**, 391—393.

In einer früheren Mittheilung (Vergl. das vorstehende Referat) haben die Verff. gezeigt, dass bei der Hydrolyse des Albumens der Johannisbrotsamen mit verdünnter Schwefelsäure (4 : 100) bei 110° $^1/_7$—$^1/_8$ des Albumens ungelöst bleiben, während der Rest glatt in Galaktose und Mannose übergeht (Vergl. auch die Arbeiten von Effront, Compt. rend. 1897, **125**, 38, 116, 309, und Alb. van Ekenstein, Compt. rend. 1897, **125**, 719). Nach neueren Versuchen der Verff. lässt sich auch der ungelöst bleibende Rest durch Behandeln mit mässig verdünnter Schwefelsäure (125:42) in der Kälte ebenfalls in Mannose

überführen. Das Albumen der Johannisbrotsamen besteht demnach aus einem Gemisch von Mannanen und Galaktanen. Die lezteren sowie ein grosser Theil der ersteren sind in der Form von Hemicellulosen vorhanden, der Rest der Mannane als Mannocellulose.

Das Albumen der Johannisbrotsamen kann vortheilhaft zur Darstellung von krystallisirter Mannose verwandt werden, da fast die Hälfte bei der Hydrolyse in diesen Zucker übergeht. *A. Hebebrand.*

Em. Bourquelot und **H. Hérissey:** Keimung der Johannisbrotsamen. Bildung von Mannose durch ein lösliches Ferment. — Journ. Pharm. Chim. 1899 [6], **10**, 438—444.

In einer früheren Mittheilung (Vergl. das vorstehende Referat) haben die Verff. gezeigt, dass das Albumen der Johannisbrotsamen beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Galaktose und Mannose übergeht. Die neueren Untersuchungen der Verff. beschäftigen sich mit dem Verhalten des Albumens bei der Keimung und haben [in theilweiser Bestätigung der Arbeiten von Effront, Compt. rend. 1897, **125**, 116. Ref.] zu den nachstehenden Resultaten geführt:

Während der Keimung der Johannisbrotsamen wird in allen Theilen des Embryos ein lösliches Ferment gebildet, welches auf das hornartige Albumen ähnlich wie die Diastase auf das stärkehaltige Albumen der Cerealien einwirkt. Das Albumen wird zuerst verflüssigt und dann verzuckert unter Bildung von Mannose und Galaktose. Da Diastase ohne Einwirkung auf das Albumen ist, so scheint das Ferment der Johannisbrotsamen [Karoubinase Effront's, Ref.] specifisch für diese zu sein.

A. Hebebrand.

Spirituosen und Essig.

E. Rolants: Alkoholgewinnung aus Feigen der Berberei. — Journ. de la Distill. Franç., 1899, No. 796; Zeitschr. Spiritus-Ind. 1899, **22**, 357.

Verf. hat Gährversuche mit Feigen angestellt und glaubt auf Grund dieser Versuche, dass sich die Feigen der Berberei vortheilhaft zur industriellen Alkoholgewinnung verwenden lassen. Die verarbeiteten Feigen enthielten:

Wasser	Invertzucker	Säure (als H_2SO_4 berechnet)	Pektinstoffe	Extraktivstoffe	Asche
84,65%	10,00%	0,036%	1,573%	2,614%	1,057%

Um klare Würzen herzustellen, müssen die Pektinstoffe vor dem Filtriren durch Aufkochen der Flüssigkeit gefällt werden, im anderen Falle würden diese die Filter verstopfen. Da die Feigen im Allgemeinen weit mehr gährungsfähigen Zucker enthalten als die hier verarbeiteten, so lässt sich aus 1000 kg dieser Früchte ein Alkoholertrag von 40—60 Litern Alkohol zu 100° erwarten. Der Alkohol war von sehr guter Qualität. *H. Röttger.*

H. Lange: Die Anwendung technischer Milchsäure in Kartoffelbrennereien. — Zeitschr. Spiritus-Ind. 1899, **22**, 175.

Im vorigen Jahre hat C. Wehmer (Diese Zeitschrift, 1899, **2**, 737) als zweckmässigen Ersatz für die bisherige durch natürliche Milchsäure hervorgebrachte Säuerung des Hefengutes die in jüngster Zeit durch besonderes Verfahren billiger als früher hergestellte technische Milchsäure empfohlen. Vereinzelte Versuche, welche daraufhin in der verflossenen Kampagne in einigen Brennereien mit technischer Milchsäure angestellt wurden, haben die Frage, ob die technische Milchsäure nach jeder Richtung einen vollwerthigen Ersatz für die natürliche Milchsäure bietet, nicht völlig entscheiden können.

Verf. hat daher neuerdings eine Reihe von Parallelversuchen durchgeführt, bei welchen dieselbe Maische einerseits mit natürlicher Säuerung, andererseits mit künstlicher Säuerung mit Milchsäure vergohren wurde.

Auf Grund der Resultate, welche in zwei Brennereien durchgeführt wurden, muss die Möglichkeit einer Verwendung der technischen Milchsäure in Kartoffelbrennereien zweifellos als erwiesen betrachtet werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Ergebnisse lässt erkennen, dass mit beiden Säuerungsmethoden annähernd dieselben Spiritusausbeuten erzielt worden sind. Eine Mehrausbeute durch eventuelle bessere Vergährung haben die Bottiche mit technischer Milchsäure nicht ergeben.

Bei der bisherigen Methode der Hefenbereitung ist die Erzielung reiner Milchsäure in erforderlicher Menge die Hauptaufgabe des Brennereileiters. In der technischen Milchsäure nun ist dem Brennereileiter das oft vergeblich erstrebte Kleinod als fertiges chemisches Produkt in die Hand gegeben; alles mühsame, oft erfolglose Operiren zur Erzielung reiner Milchsäure bleibt ihm erspart. Es ist die Möglichkeit gegeben, unabhängig von allen äusseren Einflüssen die Säuerung des Hefengutes gleichmässig zu führen, wodurch ein gleichmässigeres Arbeiten überhaupt und folglich auch eine gleichmässigere Ausbeute erzielt werden kann, als wenn der Säuregehalt schwankt. In Folge dieser schablonenartigen Arbeitsweise beim Säuerungsprocess sinkt jedoch die Thätigkeit des Brennereileiters keineswegs zu einer maschinellen Verrichtung herab, im Gegentheil. Für das Arbeiten mit technischer Milchsäure ist mehr als bisher neben praktischer Erfahrung ein gutes theoretisches Wissen erforderlich, um den Schwierigkeiten im Betriebe, welche auch bei Anwendung technischer Milchsäure nicht ausbleiben werden, unter Benutzung wissenschaftlich erprobter und begründeter Methoden begegnen zu können.

Eine wesentliche Arbeitsersparniss ist mit der Vereinfachung des Säuerungsverfahrens nicht verbunden. Die Bereitung und Gährführung der Hauptmaische erfährt keine Veränderung. *H. Röttger.*

R. C. Scott: Reinigung von Spiritus mit kalter Luft. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 1082—1085.

Der Branntwein wird in grosser Oberfläche durch Zerstäubung bei einer 32° F. (0° C.) nicht überschreitenden Temperatur dem Einflusse eines Luftstromes von gleicher oder niedrigerer Temperatur ausgesetzt. Das Verfahren erfordert nur 4 Stunden Zeit; der Kostenaufwand und Verlust ist gering. Durch Mittheilung einer Anzahl chemischer Analysen von Branntwein vor und nach der Behandlung mit kalter Luft wird der Erfolg des Verfahrens bestätigt. *H. Röttger.*

R. Lüders: Verhalten von Essigaalen in Essigen aus Frankfurter Essigessenz. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 459—60.

Rothenbach hat in der Wochenschrift „Die Deutsche Essigindustrie“ 1899, No. 40 einen Artikel veröffentlicht über die Lebensdauer von Essigälchen in Essigen, welche aus wasserheller Frankfurter Essigessenz von 80% theils durch blosse Verdünnung mit reinem Wasser, theils durch Verdünnung und Zusatz von zucker- und extrakthaltigen Nährstoffen bereitet waren. Die einzelnen Proben wurden mit Essigälchen inficirt und die Lebensdauer der letzteren beobachtet. In den aus Essigessenz und reinem Wasser bereiteten Essigen starben die Aelchen nach kurzer Zeit, während sie in den extraktreicheren Proben sich weiter entwickelten. Im Princip in gleicher Weise angestellte Versuche von Lüders gaben das gleiche Resultat. Die Schlüsse,

welche die Verfasser aus diesen Ergebnissen ziehen, gehen darauf hinaus, dass Lüders für Essig aus Essigessenz, Rothenbach für Gährungsessig eintritt. *H. Röttger.*

Heinrich Trillich: Reine Handelshefe. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 379—385.

Im Handel sind 4 Sorten Presshefe zu unterscheiden:

1. Die nach altem Wiener Verfahren hergestellte Getreidepresshefe zu 65—75 Pfg. das Pfund.

2. Die nach dem neuen oder Lüftungsverfahren, einem billigeren Herstellungsverfahren, gewonnene Getreidepresshefe zu 50—55 Pfg. das Pfund.

3. Die sog. gestärkten Getreidepresshefen in Preislagen von 30 Pfg. an.

4. Die entbitterte Bierpresshefe und die Melassehefe zu 15—20 Pfg., welche zum Vermischen mit Getreidepresshefe benutzt wird.

Das Vorhandensein der Mischhefen bedeutet für den Handel einen Missstand schwerster Art, der nach Ansicht des Verf.'s durch die bestehenden Gesetze, insbesondere das Nahrungsmittelgesetz nicht zu beseitigen ist.

Der Verein der Kornbrennereibesitzer und Presshefefabrikanten Deutschlands hat nun um Erlass von Vorschriften gebeten, welche bezwecken sollten:

1. das Verbot des Vermischens der Getreidepresshefe mit anderen Substanzen,

2. die richtige dem Rohmaterial entsprechende Benennung im Handel,

3. den Verkauf nur unvermischter Hefensorten.

Dieses Gesuch ist nicht allseitig unterstützt; das Kaiserliche Gesundheitsamt hat anlässlich einer ähnlicher Eingabe des Vereins die Nothwendigkeit ausserordentlicher Maassnahmen verneint; der Reichskanzler ist der Meinung, dass zu versuchen sei, mit den durch das Nahrungsmittelgesetz gebotenen Handhaben den Verfälschungen der Presshefe und dem Handel mit verfälschter Hefe entgegenzutreten. Trillich meint dennoch, es handele sich nicht um verfälschte Hefe, sondern um Handelsmissbräuche und entwirft ein recht düsteres Bild von der den Hefenfabrikanten bevorstehenden Zukunft. Er ist der Ansicht, der untersuchende und begutachtende Chemiker müsse den Behörden die Umstände klarlegen, welche den objektiven Waarenbefund entlastend für den Händler beeinflussen; auf diese Weise würde dem Handel und der Industrie am ehesten geholfen werden. *H. Röttger.*

H. Hanow: Ueber Fortschritte in der Spiritus- und Presshefefabrikation. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 747—751.

Patente.

John Theodore Hewitt in Sydenham, Conty of Kent, England: Verfahren zur Reinigung alkoholischer Flüssigkeiten mittelst primärer Hydrazine oder ihrer Derivate in Verbindung mit der Destillation. D.R.P. 104987 vom 30. Oktober 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 772.

Zu der alkoholischen Flüssigkeit setzt man ein primäres Hydrazin, wie Phenylhydrazin, oder ein substituirtes Derivat desselben, wie z. B. das Natriumsalz der Phenylhydrazinparasulfosäure hinzu. Hierdurch werden die Verunreinigungen des Spiritus (Aldehyde und Ketone) in schwerlösliche, nichtflüchtige Hydrazine übergeführt, welche bei der darauffolgenden Destillation der Mischung in dem Rückstand bleiben.

K. Kleinschmidt jr. in Hannover: Verfahren zur Herstellung eines Nährpräparats aus Hefe und Fett. D.R.P. 105573 vom 26. November 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 930.

Hefe wird mit Fett und Kochsalz geschmolzen und die Mischung hierauf einer Temperatur von 150° und darüber ausgesetzt. *A. Bömer.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Milch.

Sachsen. Verordnung des Ministeriums des Innern vom 23. Juni 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 6—7.

Die örtlichen Vorschriften über den Verkehr mit Milch sollen nach folgenden Gesichtspunkten einer Nachprüfung unterzogen werden. Als Vollmilch ist Milch zu bezeichnen, welcher nichts zugesetzt und weggenommen ist, als abgerahmte Milch solche, der nur Rahm ohne Anwendung künstlicher Mittel, als Centrifugenmilch solche, der nur Rahm durch maschinelle Kraft entzogen ist. Die Zulässigkeit des Handels mit Vollmilch darf nicht davon abhängig gemacht werden, dass dieselbe einen bestimmten Fettgehalt oder ein bestimmtes specifisches Gewicht hat, doch kann vorgeschrieben werden, dass Vollmilch, wenn sie nicht einen bestimmten Fettgehalt oder specifisches Gewicht hat, nur unter Deklaration verkauft werden darf. Der Fettgehalt ist thunlichst so zu normiren, dass die benachbarte Landwirthschaft bei sachgemässem Betriebe ihn auch regelmässig zu erzielen im Stande ist; auch soll dem Producenten die Möglichkeit geboten werden, durch die Stallprobe nachzuweisen, dass in seinem Stalle der geforderte Fettgehalt nicht erzielt werden kann. Milch, welcher nichts hinzugesetzt oder genommen ist, darf nicht bloss deshalb als gefälscht bezeichnet, beschlagnahmt oder eingezogen werden, weil sie einen bestimmten Fettgehalt oder specifisches Gewicht nicht hat oder nicht vorschriftsmässig deklarirt ist. Die Einziehung der zum Verkauf gestellten Milch und die öffentliche Bekanntgabe derjenigen, welche gegen die regulativmässigen Vorschriften gefehlt haben, bleiben auf solche Fälle beschränkt, in denen dies nach allgemeinen gesetzlichen Bestimmungen zulässig ist. Ohne gleichzeitige Gewährung von Entschädigungen dürfen Proben von Verkaufsmilch nicht entnommen werden. Vor der Probenahme soll die Milch gründlich umgerührt werden. Zur Feststellung einer Verfälschung oder Strafbarkeit wegen Nichtbeachtung der polizeilichen Bestimmungen bedarf es einer Untersuchung durch Sachverständige. Die Aufsicht über den Milchhandel ist thunlichst durch Einführung des Deklarationszwangs auszuüben. Wenn frische Vollmilch als „Kindermilch" verkauft werden soll, kann verlangt werden, dass sie nachweislich von Kühen stammt, deren Haltung, Fütterung und Gesundheitszustand von einem beamteten Thierarzte dauernd überwacht wird und zu Bedenken keinen Anlass giebt. Eine Kontrolle des Stalles bezw. der Milcherzeugung kann jederzeit, auch ohne Antrag des Verkäufers, erfolgen, jedoch lediglich durch die örtlich zuständige Behörde unter Zuziehung eines Sachverständigen. Der Erlass von Vorschriften über die Pflicht der Anzeige des Milchgewerbebetriebs, über die Beaufsichtignng der Verkaufsräume und der Verkaufsgefässe, über Ausschluss erkrankter Personen vom Milchverkauf, über den Ausschluss des Verkaufs schmutziger, fehlerhafter, verdorbener oder von kranken Thieren stammender Milch ist zulässig, indess innerhalb solcher Grenzen, dass der Milchhandel dadurch nicht unnöthig erschwert wird; besonders darf der Verkauf von Milch aus verseuchten Gehöften, sofern derselbe nach den seuchengesetzlichen Vorschriften statthaft ist, nicht bloss deshalb, weil das Gehöft verseucht ist, untersagt werden.

Bier.

Schweiz. Kanton Zug. Bekanntmachung betr. Bierdruckapparate vom 30. Juni 1899. — Sanit.-demogr. Wochenbull. d. Schweiz 1899, 619; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 11.

Die Druckluft muss dem Freien entnommen werden können. Zu diesem Zwecke muss sich am unteren Theile der Luftpumpe ein Ventil befinden, an das ein längeres mit trichterförmigem Filter versehenes Luftzuleitungsrohr angeschraubt werden kann (1). Die Luftkessel der kleinen Handpressionen müssen oben eine leicht entfernbare Verschraubung zur Ermöglichung ihrer Reinigung mit der Hand besitzen, jene der grösseren Kellerpressionen unten zur Ausübung der Kontrolle einen Hahn und zur Reinigung eine Verschraubung (2). Die Bier-

leitungen müssen aus reinem Zinn bestehen; in der Nähe des Fasses darf nur ein kurzer Gummischlauch angebracht werden (3). Die Steigröhren müssen unten behufs leichter Reinigung mittelst Bürste offen oder mit entfernbarem Siebchen, oben mit zweckmässiger Verschraubung versehen und immer gut verzinnt sein (4). Die Luftleitungen können aus Zinn, Eisenblech oder Gummi bestehen (5). Bei längeren Leitungen sind zum Zwecke gründlicher Reinigung an geeigneten Stellen Verschraubungen anzubringen (6). Luft- und Syphonhähne sind mit Rückschlag-Ventilen zu versehen, bei grösseren Pressionen ist zwischen Luftkessel und Bierfass ein gläserner Biersammler einzuschalten (7). Die Reinigung der Steigröhren hat täglich, der Bier- und Luftleitungen zweimal wöchentlich mittelst Schlauchbürsten unter Verwendung heissen Sodawassers, welches über Nacht in den Röhren bleiben muss, zu erfolgen (8). Von Zeit zu Zeit soll eine Untersuchung der Einrichtungen durch Sachverständige stattfinden.

Künstliche Süssstoffe.

Oesterreich. Ministerial-Erlass vom 6. Januar 1900. — R.G.Bl. 1900, 9; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 250.

Unter Saccharin im Sinne des Gesetzes vom 20. April 1898 (Diese Zeitschr. 1898, **1**, 662) sind nicht nur das mit dem geschützten Wortzeichen „Saccharin“ als Handelmarke bezeichnete Benzoësäuresulfinid und dessen chemische Verbindungen, sondern auch die damit ihrer chemischen Zusammensetzung nach identischen, im Handelsverkehre als „Krystallose“, „Zuckerin“, sowie „Sykose“ vorkommenden Präparate zu verstehen. Die Einfuhr aller vom Saccharin ihrer chemischen Zusammensetzung nach verschiedenen ähnlichen künstlichen Süssstoffe, welche nicht der Gruppe der Kohlenhydrate angehören, ist unbedingt verboten.

Frankreich. Gesetzentwurf. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 104.

Die Verwendung von Saccharin oder anderen künstlichen Süssstoffen mit höherer Süsskraft als Rohr- oder Rübenzucker ohne entsprechenden Nährwerth soll nur für therapeutische oder pharmaceutische Zwecke gestattet sein. Ihre Fabrikation findet unter ständiger Ueberwachung seitens der Steuerbehörde statt, deren Kosten dem Fabrikanten zur Last fallen. Der Verkauf darf nur an Apotheker geschehen, welche über den Verbrauch der Süssstoffe Buch zu führen haben und sie nur auf ärztliche Verordnung abgeben dürfen.

Konservirungsmittel.

Oesterreich. Gutachten des k. k. Obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung der Fluoride zur Konservirung von Lebensmitteln. Referent: O.-S.-R. Prof. Dr. M. Gruber. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, **12**, 53—55.

Der Zusatz von Fluoriden zu Nahrungs- und Genussmitteln ist zu verbieten, da sie, wie andere Konservirungsmittel, deren reinliche und sorgfältige Behandlung, in welcher der wichtigste Gesundheitsschutz liegt, mehr oder weniger überflüssig und den unerwünschten Erfolg möglich machen, bereits in Zersetzung begriffene oder inficirte Lebensmittel in geniessbarem Zustande zu erhalten. Von diesem Gesichtspunkte aus muss besonders die Konservirung von frischen Fleischpräparaten, Milch, Butter, Fruchtsäften, Marmeladen, Obstmusen und Bier mit Hülfe von Fluoriden verworfen werden. Am wenigsten bedenklich wäre ihre Verwendung vielleicht zur Essig- und Weinkonservirung oder zur Ausspülung der Fässer, und sie wäre vielleicht unter der Bedingung zulässig, dass die Konservirung deklarirt wird. Das von Handelskreisen nachgesuchte Verbot der Verwendung solcher Präparate beweist ihre Entbehrlichkeit. Die Konservirung ganzer, unversehrter Eier in der Schale mit Fluoriden ist unbedenklich.

Gutachen des K. K. Obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung von Chemikalien zur Konservirung von Lebensmitteln. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, **12**, 61—63.

Aus den oben angegebenen Gründen hat sich der Oberste Sanitätsrath auch dafür ausgesprochen, dass ein Verbot der Verwendung von Benzoësäure und deren Salzen zur Konser-

virung von Nahrungs- und Genussmitteln, des gewerbsmässigen Verkaufs und Feilhaltens derart versetzter Lebensmittel, sowie ihrer Einfuhr erlassen werde, obwohl die Benzoësäure und ihre Salze sehr schwach giftig sind und anscheinend längere Zeit hindurch bis zu 30 g täglich ohne merklichen Schaden genommen werden können. Das Verbot einer Verwendung der Salicylsäure, der Borsäure, der schwefligen Säure, der Flusssäure und der Salze dieser Säuren ist schon früher empfohlen worden. Formaldehyd ist, wie inzwischen sichergestellt ist, zur Konservirung von Lebensmitteln ungeeignet; so wird Fleisch unter seinem Einflusse gehärtet, Eier werden verändert, Kartoffeln schrumpfen und werden hart, Milch bekommt einen fremdartigen Geschmack und Geruch, ihre Eiweisskörper sind in Säuren nicht mehr vollständig löslich. Die künstliche Verdauung wird durch Formaldehyd gehemmt. Danach erscheint ein allgemeines Verbot der Formaldehydverwendung erforderlich. Ferner wird als zweckmässig empfohlen, allgemein zu verbieten, dass Präparate, welche Salicylsäure oder deren Salze, Borsäure, schweflige Säure, Benzoësäure, Flusssäure, Salze dieser Säuren oder Formaldehyd enthalten, unter der Bezeichnung als Konservirungsmittel für Lebensmittel im Allgemeinen oder für bestimmte Lebensmittel, wie Fleisch, Milch, Butter u. s. w., eingeführt oder in Verkehr gebracht werden dürfen. *A. Würzburg.*

Litteratur.

Formánek, J., Ingenieur-Chemiker, Inspektor an der staatlichen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag: Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Zum Gebrauche bei wissenschaftlichen und gewerblichen Untersuchungen. Gr. 8°, X und 196 Seiten, mit Textfiguren und 58 lithographischen Tafeln. Berlin. Julius Springer. 1900. Preis geb. 10,00 M.

Die interessante litterarische Erscheinung, welche durch die Verlagsbuchhandlung glänzend ausgestattet ist, schliesst den Versuch ein, mit Hülfe der Spektralanalyse in Kombination mit der Einwirkung chemischer Agentien auf Farbstoffe (eine in Wissenschaft und Praxis schon längst von dem erfahrenen Fachmanne anerkannte Kombination) die künstlichen organischen Farbstoffe zu erkennen, bestimmt zu charakterisiren und auch Mischungen derselben zu unterscheiden.

Die Einleitung bespricht in kurzen Abschnitten die optischen Eigenschaften der Farbstofflösung, Theorie der Absorptionsspektra, Einfluss des Lösungsmittels, der Reagentien und der Temperatur, Beziehungen zwischen Absorption und Farbe, allgemeine Eintheilung der Absorptionsspektra, Grundzüge der spektroskopischen Methode. Es folgen: 1. Spektralapparat nebst Hülfsapparaten, 2. die Lösungsmittel und Reagentien, 3. Ausführung des Verfahrens, 4. Untersuchung kombinirter Farbstoffe, 5. Eintheilung und Beschreibung der grünen, blauen, rothen und gelben Farbstoffe. In übersichtlicher, tabellarischer Darstellung reihen sich nun im Abschnitt 6 die wichtigsten im Verkehre befindlichen und bekannteren Farbstoffe an, nach Farben geordnet, in ihren Eigenschaften, spektroskopischem Verhalten in wässeriger, Aethylalkohol-Amylalkohollösung, wobei die Absorption in reiner Lösung oder nach Zusätzen von Ammoniak, Kalihydrat, Salpetersäure stets bestimmt festgestellt ist. Es folgt eine Hülfstabelle zur Umrechnung der Skalentheile auf Wellenlänge und endlich auf 55 Tafeln die graphische Darstellung der Absorptionserscheinungen der einzelnen Farbstoffe und deren Gruppe von der linken nach der rechten Seite des Spektrums.

Die im Vorstehenden kurz erwähnte Darstellung des Gesammtinhaltes zeigt eine originale Behandlung der für den Theoretiker, vor Allem aber für den Praktiker auf dem Gebiete der angewandten Chemie bedeutungsvollen Materie, welche wir mit Freuden begrüssen, indem vor Allem hierdurch die Aufmerksamkeit auf die spektroskopische Untersuchung und die dadurch mögliche Charakterisirung der Farbstoffe gelenkt wird, welche bislang vernachlässigt war, andererseits einmal auf die regelrechte Behandlung des Spektralapparates und eine korrekte Durchführung einer spektroskopischen Untersuchung, deren Schilderung sehr befriedigt, hingewiesen wird.

Eingedenk der Thatsache, dass die spektroskopische Beobachtung grösste Uebung und scharfe, zuverlässige Beobachtung, welche sich nicht jeder Sterbliche aneignen kann, verlangt, wird selbstverständlich die Verwerthung des reichen vom Verfasser gelieferten Materials bei der Kritik der Beobachtung noch manche Schwierigkeiten zu überwinden haben. Auch die Frage, ob Farbstoffmischungen jeweilen mit unfehlbarer Sicherheit durch die bezeichneten Wege erkannt werden können, wird die Erfahrung klären. Die Zweifel beeinträchtigen jedoch keineswegs den Werth des vorliegenden Werkes, das sicher von den Fachkreisen entsprechend gewürdigt werden wird. *A. Hilger.*

Panaotovic, Dr. Jovan P., Assistent am technologischen Institut der Universität Berlin: Chemisches Hülfsbuch. Atomgewichte und deren Multipla, Umrechnungsfaktoren und maassanalytische Konstanten. 8°, 69 Seiten. Berlin. Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhdlg. 1900. Preis geb. 2,— Mk.

Wir begrüssen die fleissige, verdienstvolle Arbeit des Verfassers, welche sich nicht nur in allen chemischen Laboratorien, sondern auch bei allen Chemikern in Theorie und Praxis bald einbürgern wird. Bei dieser Arbeit sind die neuen Atomgewichte (Ber. Deutsch. chem. Ges. 1898, **31,** 2761—2768; diese Zeitschrift 1899, **2,** 364) zu Grunde gelegt.

Das Hülfsbuch umfasst folgende Tabellen: 1. Atomgewichte und deren Multipla bis 10. 2. Umrechnungsfaktoren der Elemente und deren wichtigster Verbindungen (bei Kohlenstoff, Alkohol, Dextrose, Maltose, Dextrin, Oxalsäure, Furfurolphenylhydrazin). 3. Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn. 4. Bestimmung des Stärkemehles (Dextrin). 5. Bestimmung der Maltose nach E. Wein. 6. Bestimmung des Milchzuckers nach E. Soxhlet. 7. Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl. 8. Maassanalytische Konstanten. *A. Hilger.*

Dietrich, Dr. Karl, Direktor der chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich: Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie. Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Unterrichtslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Litteratur. 8°, XVI u. 286 S. Berlin. Julius Springer. 1900. Preis geb. 7,00 M.

Die Harze, Balsame und Gummiharze bedurften schon längst im Hinblicke auf ihre Bedeutung in der Pharmacie, Technik, ihre Verbreitung als Handelswaare einer kritisch durchgeführten chemischen und pharmakognostischen Charakteristik. Der Versuch, diesem Bedürfniss zu entsprechen, liegt vor uns und darf als erfolgreich bezeichnet werden. Der Verfasser, aus der Schule jenes Forschers hervorgegangen, welcher uns über die Chemie und Phamakognosie der Harze und Balsame seit einer Reihe von Jahren interessante Aufschlüsse gegeben hat, hat uns durch seine Studien über die Analyse dieser Körper wiederholt Aufschlüsse gegeben, auch anerkannte Vorschläge verbreitet, welche im vorliegenden Werke ausführlich besprochen und wissenschaftlich charakterisirt und dargestellt werden.

Zunächst werden in den einleitenden Abschnitten Definitionen, physikalische Charakteristik, Entstehung, Gewinnung, Vorkommen, sowie Eintheilung besprochen, ebenso die chemischen Bestandtheile u. dergl., dann folgen die Prüfungsmethoden, qualitativ und quantitativ; dann folgen im speciellen Theile die eingehende Besprechung der drei Hauptgruppen: Balsame, Harze und Gummiharze mit eingehender Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Charakteristik, Untersuchungsmethoden, Beurtheilung der Untersuchungsresultate. Die Litteraturangaben sind eingehend berücksichtigt worden, der neueren Arbeiten ist ausführlich gedacht.

Dietrich's „Analyse der Harze" ist daher ein willkommenes, empfehlenswerthes Lehr- und Handbuch auf diesem Specialgebiete geworden. *A. Hilger.*

Schluss der Redaktion am 2. Mai 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,

sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. Juni. Heft 6.

Beiträge zur Selbstreinigung der Flüsse.

In Gemeinschaft mit **Dr. H. Grosse-Bohle** und **H. Romberg**

ausgeführt von

J. König in Münster i. W.

Die selbstreinigende Kraft der Flüsse wird jetzt wohl von allen Seiten anerkannt, nur herrschen verschiedene Anschauungen darüber, was unter „Selbstreinigung" der Flüsse zu verstehen ist und wodurch dieselbe zu Stande kommt. Am weitesten verbreitet ist die Ansicht, dass die Selbstreinigung der Flüsse nichts anderes als ein einfacher Niederschlagungsvorgang (eine sog. Sedimentation), d. h. eine Beseitigung von Schwebestoffen ist. Diese Anschauung ist aber schon um deswillen nicht richtig, weil die niedergeschlagenen Schlammstoffe an sich schädlich sein, z. B. in Fäulniss übergehen und an der Lagerstelle, oder wenn sie bei Hochfluth wieder mit fortgeschwemmt werden, von Neuem schädlich wirken können. Auch kann ein klares, von Schwebestoffen freies Wasser ebenfalls noch manche schädliche Bestandtheile (z. B. freie Säure, Salze, Sulfide etc.) enthalten. Die völlige Abwesenheit oder eine geringe Anzahl von Bakterien als Maasssstab für die Selbstreinigung eines Flusses anzusehen, ist ebensowenig angängig, weil verschiedene Bakterien als Ursache der Selbstreinigung angesehen werden, oder doch dabei unter Umständen mehr oder weniger mitwirken. Schliesslich würden, wenn die den Flüssen zugeführten festen Stoffe nur durch Niederschlagung verschwänden, die meisten Flüsse längst völlig verschlammt und versumpft sein. Da wir aber nur in Flüssen mit schlechtem Gefälle eine dauernde Schlammablagerung finden, während die mit gutem Gefälle hiervon frei sind, so haben wir, wie ich in meiner Schrift: Die Verunreinigung der Gewässer etc., 2. Aufl., S. 217 auseinandergesetzt habe, unter Selbstreinigung der Flüsse die völlige Unschädlichmachung verunreinigender Bestandtheile zu verstehen, sei es dadurch, dass die letzteren mit den natürlichen Bestandtheilen des Wassers eine Verbindung eingehen, die bleibend und für alle Fälle unschädlich ist, sei es dadurch, dass die verunreinigenden Stoffe in unschädliche Umsetzungsstoffe, z. B. in unschädliche Salze oder in sich verflüchtigende Gase umgewandelt werden.

Das erstere ist z. B. der Fall, wenn die freien Säuren eines Abganges, wie freie Schwefelsäure oder Salzsäure etc., durch das im Wasser vorhandene Calciumbikarbonat in Calciumsulfat bezw. Chlorcalcium umgewandelt werden.

Das letztere findet z. B. bei der Zersetzung der organischen Stoffe im Wasser statt, wobei der Kohlenstoff in flüchtige Kohlensäure, Stickstoff und Schwefel in Salpetersäure bezw. Schwefelsäure übergeführt werden, welche letztere sich wieder mit dem vorhandenen Calciumbikarbonat zu unschädlichen Salzen umsetzen etc.

Die rein chemischen Umsetzungen sind einfache Vorgänge, weniger aufgeklärt ist die Frage: Wodurch wird die Umsetzung der organischen Stoffe bewirkt und wo bleiben sie?

Für das Verschwinden derselben hat man ausser der rein mechanischen Niederschlagung verschiedene Ursachen angeführt, nämlich:

1. Rein chemische oder physikalisch-chemische Wirkungen (wie die direkte Oxydation, die Wirkung des Lichtes und der Elektricität, die Bewegung des Wassers).

2. Biologisch-chemische oder rein biologische Wirkungen (wie die oxydirende zersetzende bezw. aufzehrende Thätigkeit der Wasserpflanzen, der chlorophyllfreien Bakterien und Fadenpilze, wie der chlorophyllhaltigen Algen, ferner die Thätigkeit der wasserbewohnenden Thiere).

Ganz ohne Zweifel wirken alle diese Vorgänge auf Grund zahlreicher Untersuchungen bei der Selbstreinigung der Flüsse mit, jedoch können sie zum Theil nur von untergeordneter Art sein und lag uns daran, dieselben noch nach einigen Seiten zu erweitern; dabei haben wir Beobachtungen gemacht, die zum Theil neu und geeignet sind, für den verwickelten Vorgang der Selbstreinigung eine weitere Erklärung zu geben.

1. Die direkte Oxydation der organischen Stoffe.

Eine direkte Oxydation der organischen Stoffe im Wasser ist bis jetzt nicht nachgewiesen[1]) worden; die meisten Ergebnisse dieser Versuche lauten verneinend. Nur die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs bezw. der Sulfide in Schwefelsäure bezw. Sulfate, die Ueberführung von Ferroverbindungen in Ferriverbindungen oder ähnliche Vorgänge können auf eine direkte Oxydation zurückgeführt werden.

H. Fleck[2]) und Uffelmann[3]) haben behauptet, dass auch das Ammoniak in starker Verdünnung und bei starker Flächenattraktion (in Filtrirpapier, Watte, Glaswolle) durch den Sauerstoff der Luft direkt zu Salpetersäure oxydirt werden könne; wenngleich diese Behauptung für die Selbstreinigung der Flüsse keine Bedeutung hat, weil das Ammoniak in sterilisirtem destillirtem Wasser — ohne Flächenausbreitung — nach Uffelmann keiner Oxydation unterliegt, so habe ich diese Versuche doch nachgeprüft, weil sie unseren jetzigen Anschauungen über die Oxydation des Ammoniaks nur durch Bakterien entgegenstehen, und wenn sie richtig wären, doch unter Umständen z. B. durch dünne Ausbreitung von schmutzigem Wasser bei Filter- oder Gradirwerken von Belang sein könnten.

---

[1]) Vergl. d. Verf.'s Schrift: Die Verunreinigung der Gewässer etc. 1899, 2. Aufl., 1, 235.

[2]) 12. u. 13. Jahresber. d. Kgl. chem. Centralstelle f. öffentl. Gesundheitspflege. Dresden 1884, 54.

[3]) Archiv f. Hygiene 1886, 4, 82.

Ich wählte für den Zweck nach dem Vorgange von H. Fleck Filtrirpapier- und Asbeststreifen von 3 cm Breite und 50 cm Länge in mehrfachen Lagen, die mit dem kürzeren Ende in sehr verdünnte Ammoniaklösungen (mit 471,6, 550,0 und 649,8 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l) tauchten, heberartig umgebogen wurden und in einem untergestellten Erlenmeyer-Kolben endeten, so dass das verdünnte Ammoniakwasser tropfenweise in letzteren herunterrieselte. Von Asbeststreifen wurden zwei verwendet, der eine ohne, der andere mit Ueberzug bezw. Zwischenlagerung von Manganoxydoxydul; letzterer Asbeststreifen wurde in der Weise hergestellt, dass derselbe mit einer starken Lösung von Manganoacetat getränkt und dann stark geglüht wurde. Da die Manganoxyde leicht Sauerstoff abgeben, so konnte erwartet werden, dass bei diesem Streifen, wenn der Sauerstoff das Ammoniak direkt zu oxydiren im Stande sein solle, die Oxydation in stärkerem Grade vor sich gehe.

Ich habe in der während mehrerer Tage heruntergetropften Flüssigkeit stets qualitativ Salpetersäure nachweisen können, und trat die qualitative Reaktion bei den mit Manganoxyden überzogenen Asbeststreifen durchweg am stärksten auf; aber es gelang mir nicht, in 200 bis zu 500 ccm heruntergetropfter Flüssigkeit quantitativ bestimmbare Mengen Salpetersäure nachzuweisen; bei den im Juni und Juli angestellten Versuchen waren in den Tropfflüssigkeiten auch nur mehr 2,8 bis 3,6 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l, bei den im November angestellten Versuchen allerdings mehr, nämlich noch 42,7, 85,5 bezw. 102,2 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l vorhanden. Das Ammoniak ist an den Papier- und Asbeststreifen einfach verdunstet und hat die gegentheilige Angabe von Fleck und Uffelmann vielleicht darin ihren Grund, dass sie die Salpetersäurebildung bloss aus der qualitativen Reaktion und dem Verschwinden des Ammoniaks geschlossen haben.

Ich habe dann verdünnte Ammoniakflüssigkeit wiederholt durch Glascylinder von 6,5 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, die mit Bimsteinstückchen (ohne und mit Manganoxydoxydulüberzug) gefüllt waren, filtriren lassen, aber auch hier keine Salpetersäure in quantitativ bestimmbarer Menge nachweisen können.

Zwar wurde auch hier in den Filtraten qualitativ Salpetersäure nachgewiesen, aber diese kann auch aus der Luft aufgenommen worden sein.

Der Ammoniakverlust durch Verdunstung in den Cylindern war natürlich viel geringer als der an den Streifen in freier Luft, der Ammoniak-Stickstoff war von 187,7 mg auf 125,1 mg bezw. 133,3 mg in 1 l heruntergegangen.

Anders jedoch verhielt sich die Salpetersäurebildung, als zu den Bimsteinfiltern in zwei weiteren Cylindern Gartenerde (mit nitrificirenden Bakterien) gesetzt wurde; alsdann trat alsbald Nitrifikation ein; auch zu diesen Filtern in Glascylindern wurden die Bimsteinstückchen in zweierlei Form angewendet, nämlich einmal wie oben im natürlichen Zustande, dann mit einem Ueberzug von Manganoxydoxydul.

Zu den Bimsteinfiltern ohne Impfung mit Gartenerde wurde behufs besserer Neutralisation der Säure etwas Kalksteingrus gemischt; um den Luft-

staub thunlichst abzuhalten, waren bei den ohne Impfung mit Gartenerde aufgestellten Filtern die sämmtlichen Gefässe mit sterilisirter Watte bedeckt. Bei der wochenlangen Ausdehnung einiger Versuche konnte jedoch der Zutritt von Luftstaub nicht ganz vermieden werden.

Zu dem ersten Versuch diente reines Ammoniumsulfat; die angewendete Lösung enthielt 177,6 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l.

In den Filtraten wurde nach wiederholtem Durchtröpfeln der Ammonsulfatlösung durch die Filter für 1 l gefunden:

Stickstoff in Form von:	1. Bimsteinstückchen		2. Mit Manganoxyden überzogene Bimsteinstückchen	
	a) allein	b) mit Erde geimpft	a) allein	b) mit Erde geimpft
Ammoniak	141,9	109,3	141,9	112,6
Salpetersäure	11,4	50,4	8,2	35,9

Hier tritt ein sehr deutlicher Unterschied in der Bildung von Salpetersäure auf; sie ist unter sonst gleichen Verhältnissen in den mit Gartenerde geimpften Filtern viel schneller und stärker vor sich gegangen als in den Filtern ohne Zusatz von Gartenerde.

Da in der Lösung von Ammoniumsulfat keine Kohlenstoffquellen für die Ernährung der nitrificirenden Bakterien vorhanden waren, so wurde zu den folgenden Versuchen Abortjauche verwendet und zwar zu den 3 ersten Versuchen der flüssige Antheil aus einer Abortgrube mit Ueberlauf, in deren unteren Theil sich der dickbreiige Antheil abgesetzt und längere Zeit gelagert hatte. In der Flüssigkeit fanden sich nitrificirende Bakterien und zeitweise eine grössere, bereits vorgebildete[2]) Menge Salpetersäure. Die verdünnte Jauche ($1^1/_2$ l durchrieselte die Filter tropfenweise und zumeist 2 mal im Tage während 2—3 Stunden, so dass die Filter genügend Zeit hatten, sich während der Ruhezeit mit Luft zu sättigen.

Versuch 1. Derselbe wurde im Juli 1899 angestellt und ergab für 1 l:

Flüssigkeit bezw. Filtrat		Stickstoff in Form von		Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in	
		Ammoniak mg	Salpetersäure mg	Glühverlust mg	Glührückstand mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg
Ursprüngliche Flüssigkeit		110,0	61,6	240,5	340,0	48,0	72,0
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug	a) allein	33,3	68,9	300,0	494,0	134,4	120,0
	b) mit Gartenerde	5,5	144,2	532,5	1002,5	59,2	56,8
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden	a) allein	33,3	80,0	301,5	500,0	128,0	125,6
	b) mit Gartenerde	3,9	159,3	1062,5	815,0	40,0	36,0

[1]) Die nachstehenden bakteriologischen Untersuchungen wurden von Dr. A. Spieckermann ausgeführt.

[2]) Zum Theil jedenfalls aus dem Spülwasser herrührend.

Versuch 2. In diesem im August mit verdünnter Jauche aus derselben Grube angestellten Versuche wurde nur der Ammoniak- und Salpetersäure-Stickstoff bestimmt mit folgendem Ergebniss für 1 l:

Stickstoff in Form von:	Ursprüngliche Jauche mg	1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug a) allein mg	1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug b) mit Gartenerde mg	2. Bimsteinstückchen mit Ueberzug von Manganoxyden a) allein mg	2. Bimsteinstückchen mit Ueberzug von Manganoxyden b) mit Gartenerde mg
Ammoniak	102,8	40,8	0	0	0
Salpetersäure	2,4	30,6	93,8	91,8	100,7

Versuch 3, angestellt vom 22.—29. November mit denselben Filtern und verdünnter Jauche aus derselben Grube; für je 1 l wurde gefunden:

Flüssigkeit bezw. Filtrat	Stickstoff in Form von			Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in		Schwefelsäure
	Ammoniak mg	Salpetersäure mg	organischen Stoffen mg	Glühverlust mg	Glührückstand mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg	mg
Ursprüngliche Flüssigkeit	83,6	22,9	8,4	220,0	321,5	67,2	106,8	29,4
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug a) allein	8,8	54,4	3,8	163,2	448,8	72,0	99,2	38,8
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug b) mit Gartenerde	7,6	65,6	1,6	294,0	418,0	32,0	32,0	36,7
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden a) allein	13,9	54,4	2,5	175,2	411,6	80,8	89,6	38,4
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden b) mit Gartenerde	0	83,6	1,6	356,4	485,6	36,8	25,6	37,2

Offenbar hatten sich in den beiden Filtern, die nicht mit Gartenerde geimpft waren, doch mit der Zeit eine solche Menge nitrificirender Bakterien angesammelt, dass die Nitrifikation in denselben fast so schnell und stark verlief als in den mit Gartenerde geimpften Filtern. Es wurden daher erstere beiden Filter (1 a und 2 a) von Neuem im Dampftopf sterilisirt und ausserdem verdünnte frische Jauche aus einer Abortgrube angewendet, deren Inhalt regelmässig abgefahren wurde. Auch in dieser Jauche fanden sich nitrificirende Bakterien. Im Uebrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben.

Versuch 4, angestellt vom 13. bis 20. December 1899, frische Jauche, nicht so stark verdünnt; 1 l ergab:

Flüssigkeit bezw. Filtrat	Stickstoff in Form von			Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in		Schwefelsäure
	Ammoniak mg	Salpetersäure mg	organischen Stoffen mg	Glühverlust mg	Glührückstand mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg	mg
Urspüngliche Flüssigkeit	1001,7	15,5	31,6	1015,2	2708,0	694,4	768,0	84,0
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug a) allein	846,0	10,5	26,9	1686,0	1691,5	496,0	528,0	—
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug b) mit Gartenerde	583,2	98,2	20,5	1014,0	1394,0	432,0	489,6	126,5
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden a) allein	855,5	10,1	26,9	1300,5	2085,5	416,0	502,4	—
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden b) mit Gartenerde	396,2	194,9	26,9	991,5	1616,5	532,8	544,0	160,0

Versuch 5, angestellt vom 27. December 1899 bis 4. bezw. 8. Januar 1900; nachdem die Flüssigkeit vom 27. December bis 4. Januar 17 mal durch die Filter getropft war, wurde das Filtriren vom 4. bis 8. Januar 1900 noch 10 mal fortgesetzt, um die Salpeterbildung weiter zu verfolgen; das Ergebniss war folgendes:

Flüssigkeit bezw. Filtrat			Stickstoff in Form von			Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in		Schwe-fel-säure
			Ammoniak mg	Salpetersäure mg	organischen Stoffen mg	Glühverlust mg	Glührückstand mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg	mg
Ursprüngliche Flüssigkeit . . .			412,9	9,4	12,6	681,2	894,8	329,6	387,2	8[illegible]
1. Bimsteinstückchen ohne Ueberzug	a) allein	4. Jan.	361,2	97,6	12,6	659,2	1303,6	364,8	400,0	—
		8. -	262,4	191,2	12,6					
	b) mit Gartenerde	4. Jan.	163,2	254,8	12,6	648,0	1221,2	518,4	505,6	13[illegible]
		8. -	135,6	270,1	11,4					
2. desgl. mit Ueberzug von Manganoxyden	a) allein	4. Jan.	389,2	84,9	11,4	668,0	1126,4	323,2	313,6	—
		8. -	287,6	173,6	11,4					
	b) mit Gartenerde	4. Jan.	135,6	282,1	11,3	750,0	1346,0	505,6	502,4	14[illegible]
		8. -	129,2	292,8	11,3					

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Eine direkte Oxydation des Ammoniaks durch den Luftsauerstoff beim dünnen Ausbreiten schwacher Ammoniaklösungen in faserigen Stoffen (sei es in Heber- oder Filterform) scheint nicht stattzufinden; die auf diese Weise qualitativ nachgewiesene geringe Menge Salpetersäure kann auch direkt aus der Luft aufgenommen sein. Sie hätte auch für das Verschwinden des Ammoniaks in den Flüssen schon deshalb keine Bedeutung, weil das Ammoniak in Wasser — ohne Flächenausbreitung an festen Gegenständen — nach den Versuchen Uffelmann's und Anderer keiner direkten Oxydation unterliegt.

2. Setzt man dagegen zu lockeren Filtermassen Garten- (bezw. Acker-) Erde, also nitrificirende Bakterien, so findet in den Filtern alsbald eine lebhafte Nitrifikation statt.

3. Auch in den nicht geimpften Filtern von derselben Grundmasse tritt mit der Zeit, wenn die zu filtrirenden Flüssigkeiten Nitrifikationsbakterien enthalten oder solche aus der Luft in dieselben gelangen, Nitrifikation ein, welche allmählich, wenn die Flüssigkeit auch genügende Mengen organischer Stoffe enthält, der der geimpften Filter nicht nachsteht.

4. Die Salpeterbildung verläuft in verdünnten Flüssigkeiten mit bis zu 400 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l rascher und vollkommener, als in gehaltreicheren Flüssigkeiten.

5. Die Nitrifikation und weiter überhaupt die Oxydation durch oxydirende Bakterien wird in den Filtern durch fein vertheilte Oxyde, wie z. B. Manganoxyde, die leicht Sauerstoff abgeben und wieder aufnehmen, unterstützt[1]).

[1]) Von dieser Eigenschaft der fein vertheilten Oxyde wird Herr Ingenieur V. Schweder bei Einrichtung seines Verfahrens von jetzt an Gebrauch machen und hat sich dieselbe schon durch Patentanmeldung sichern lassen.

6. Bei der Nitrifikation in den Filtern findet, worauf ich schon früher in dieser Zeitschrift (1898, 1, 189 und 190) aufmerksam gemacht habe, ein Verlust an freiem Stickstoff statt; dieser ist um so grösser, je langsamer die Nitrifikation verläuft, daher in den Filterstoffen mit Ueberzug von Oxyden, die leicht Sauerstoff abgeben und die Oxydation unterstützen, naturgemäss am geringsten. Es wirken daher in den Filtern bei Reinigung fauliger ammoniakhaltiger Wässer gleichzeitig neben den nitrificirenden auch denitrificirende Bakterien mit.

7. Die Oxydation der Schwefelverbindungen ist, was ich ebenfalls früher[1]) nachgewiesen habe, nicht oder doch nicht in dem Maasse von der Mitwirkung von Bakterien abhängig, als die Oxydation des Ammoniak-Stickstoffs zu Stickstoffoxyden. Die Oxydation der Schwefelverbindungen geht ohne Zweifel wenigstens zum Theil schon allein durch Luftsauerstoff vor sich, indess wird dieselbe durch den gebundenen, leicht abtrennbaren Sauerstoff der fein vertheilten Manganoxyde unterstützt[2]).

8. Die Oxydation der organischen Stoffe zeigt keine Regelmässigkeiten; das hat seinen Grund darin, dass einerseits ein Theil derselben vorerst mechanisch in der Filtermasse zurückgehalten wird und dann bei einer darauf folgenden Filtration wieder in Lösung geht, dass andererseits die zu ihrer Bestimmung angewendeten Verfahren mangelhaft und ungenau sind. Der Glühverlust schliesst auch Krystallwasser der Salze mit ein, durch Kaliumpermanganat werden nur die leicht oxydirbaren organischen Stoffe angezeigt, so dass ein filtrirtes Schmutzwasser unter Umständen mehr Kaliumpermanganat zur Oxydation erfordern kann, als das ursprüngliche ungereinigte Wasser, obschon eine Spaltung und theilweise Oxydation schwer zerlegbarer organischer Stoffe in den Filtern stattgehabt haben kann.

Ohne Zweifel folgt aus diesen und den früheren Untersuchungen (Diese Zeitschrift 1898, 1, 172), dass die Oxydation der organischen Kohlenstoffverbindungen bei Weitem nicht so schnell verläuft, als die der Stickstoffverbindungen bezw. die des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Dass die unorganischen Stoffe in den Filtraten durchweg höher sind, als in dem ursprünglichen unfiltrirten Wasser, kann nicht befremden, da auch die unorganischen Salze zum Theil mechanisch von der Filtermasse zurückgehalten werden und sich bei einer späteren Filtration wieder lösen, andererseits auch mineralische Bestandtheile aus der Filtermasse selbst (in diesem Falle Silikate) in Folge der Zersetzungsvorgänge in derselben gelöst werden und mit ins Filtrat übergehen.

Ohne Zweifel spielt die direkte Oxydation der organischen Stoffe bei der Selbstreinigung der Flüsse nur eine untergeordnete Rolle; in wieweit die Bak-

[1]) Landw. Jahrbücher 1882, 11, 206 und 1883, 12, 1841.

[2]) In den letzten zwei Versuchen habe ich den Gehalt der Filtrate an Schwefelsäure von 1 a und 2 a nicht mit aufgeführt, weil dieselben ohne Zweifel durch Bildung von Schwefelsäure nach dem Sterilisiren von aus den vorhergehenden Versuchen zurückgehaltenen Schwefelverbindungen abnorm grosse Mengen Schwefelsäure aufwiesen.

terien bei der Oxydation mitwirken, wird durch die weiter unten folgenden Versuche erläutert werden. Jedenfalls hat man in den Gewässern, die grosse Mengen organischen und Ammoniak-Stickstoff aufnehmen, eine wesentliche Vermehrung an Salpetersäure nicht festgestellt.

2. Bedeutung der Verdunstung bezw. der Diffusion bei der Selbstreinigung der Flüsse.

Da die bisherigen, oben erwähnten Anschauungen für die Selbstreinigung der Flüsse nicht ausreichen, diesen Vorgang vollständig zu erklären, so suchte schon v. Pettenkofer[1]) nach weiteren Ursachen dieser Erscheinung und prüfte z. B. die mechanische Bewegung des Wassers als solche auf ihre Mitwirkung bei der Selbstreinigung. Er setzte Schmutzwasser in einer kreisförmigen Rinne, deren Boden mit Sand bedeckt war, in Drehung; die Bewegung des Wassers über das festliegende Bett wurde somit durch die anscheinend gleichwerthige Verschiebung des künstlichen Bettes gegenüber dem ruhenden Wasser ersetzt. Das Ergebniss der Versuche war eine Abnahme der Bakterienzahl bis auf 0,25 % der ursprünglichen Menge, sowie eine Klärung des Wassers unter gleichzeitiger Niederschlagung von Schwebestoffen an den Wänden der Rinne, bis zur Krustenbildung. Es ist jedoch einleuchtend, dass bei anhaltender Drehung das Wasser allmählich die Bewegungsgeschwindigkeit der Rinne annehmen musste und sich somit einerseits seinem Bette gegenüber in Ruhe befand, andererseits der Centrifugalkraft anheimfiel. Demnach würde es sich bei diesem Versuche nur um eine gewaltsame Niederschlagung durch Centrifugalkraft handeln, von der auch die Bakterien betroffen wurden[2]). Dass aber durch Centrifugiren Bakterien ausgeschleudert werden können, ist u. A. von Gärtner[3]) nachgewiesen worden.

Poehl[4]) erzielte sowohl durch Centrifugiren als auch durch einstündiges Schütteln eine Abnahme der Bakterien. Cramer, Leone, Miquel und Gärtner[4]) fanden jedoch, dass die Mikroorganismen auch gegen heftiges Schütteln unempfindlich sind. Die Versuche von B. Schmidt[5]) führten im Allgemeinen zu demselben Ergebnisse. Meltzer[6]) stellte fest, dass einzelne Arten durch Schüttelung vernichtet, andere hierdurch geradezu zu stärkerer Vermehrung angeregt werden. Man wird hiernach der Bewegung des Wassers einen irgendwie wesentlichen Einfluss auf die Beseitigung der Bakterien nicht zuerkennen können; eine direkte Wirkung auf die übrigen verunreinigenden Bestandtheile ist noch weniger anzunehmen.

---

[1]) Deutsche med. Wochenschr. 1891.

[2]) Vergl. H. Classen, Gesundheit 1898, **23**, 375 und Th. Bokorny, Pflanzenphysiologie 1898, 47.

[3]) Tiemann und Gärtner, Untersuchung und Beurtheilung der Wässer. Braunschweig 1895, 4. Aufl., 591.

[4]) Daselbst S. 582.

[5]) Archiv f. Hygiene 1891, **13**, 247.

[6]) Zeitschr. f. Biologie 1894, **30**, 464.

Die vorstehenden Versuche, den Einfluss der mechanischen Bewegung des Wassers bei der Selbstreinigung zu ermitteln, entsprechen aber nicht den natürlichen Verhältnissen. Daher hat Herr Dr. H. Grosse-Bohle auf meine Veranlassung das Fliessen des Wassers nachgeahmt und Versuche darüber angestellt, welche Veränderungen hierbei mit dem Wasser vor sich gehen.

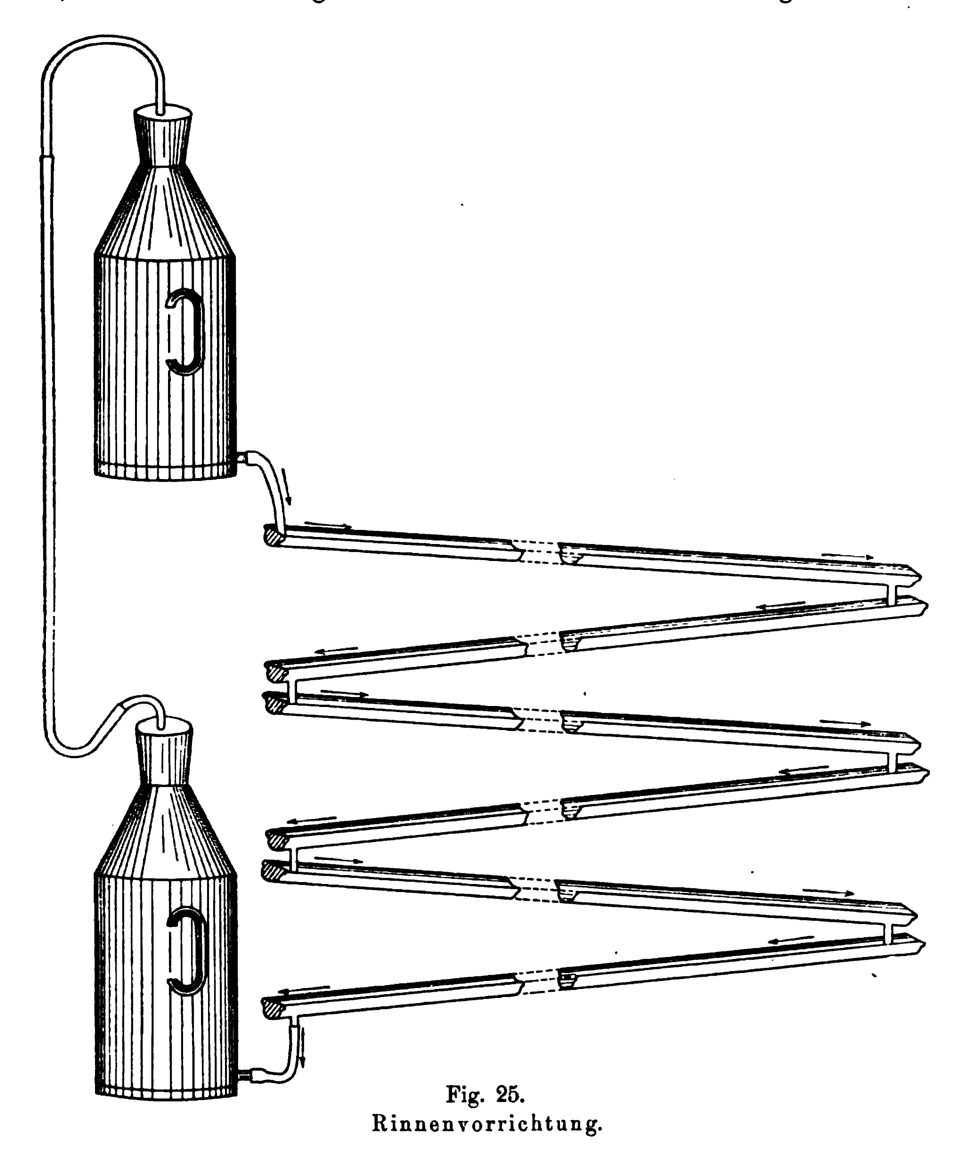


Fig. 25.
Rinnenvorrichtung.

Zu den Versuchen diente eine Rinnenvorrichtung, deren Einrichtung aus vorstehender Skizze (Fig. 25) ersichtlich ist. Dieselbe bestand aus sechs je 1,85 m hohen Holzgestellen , die in Stufen getheilt waren und eine offene Zinkrinne, ein Rohr aus weissem Glase und ein Zinkrohr trugen. Zwischen den Gestellen waren noch Stützen eingestellt. Die drei Rinnen waren sechsmal über die Gestelle gelegt und derart an

diesen befestigt, dass sie von dem einen zum anderen Ende der Vorrichtung, d. h. auf eine Entfernung von 10 m, ein Gefälle von 0,115 m hatten. Auf dem sechsten Gestelle bogen sie sich um — die offene Rinne war durch ein kurzes Ausflussrohr mit der unterstehenden Rinne verbunden — und kehrten mit demselben Gefälle nach dem ersten Gestelle zurück, liefen alsdann wieder nach dem sechsten Gestelle u. s. w. Die Länge jeder Rinne betrug 60 m; ihr Gefälle 1 : 87. Der innere Durchmesser war bei der offenen Rinne 3,5 cm, beim Glasrohr 1,5 cm, beim Zinkrohr 2,3 cm. Die Rinnen waren aus 1 m langen Stücken zusammengesetzt; die Stücke bei der offenen Rinne und beim Zinkrohr zusammengelöthet, beim Glasrohr durch kurze Kautschukschläuche verbunden.

Das Abwasser wurde aus Blechgefässen, welche unten und oben mit Tubus und Hahn versehen waren, in die Röhren geleitet und floss nach Beendigung des Durchlaufes in ebensolche Gefässe ab. Alsdann wurden die Gefässe umgetauscht, die gefüllten Gefässe hochgestellt und oben mit den Rinnen verbunden, die entleerten unter den Ausfluss gestellt, so dass ein ununterbrochenes Fliessen stattfand. Die Blechgefässe fassten je 10 l.

Im Zinkrohre unterlag das Abwasser: der Einwirkung der Bewegung,

im Glasrohre: der Einwirkung der Bewegung und des Lichtes,

in der offenen Rinne: der Einwirkung der Bewegung, des Lichtes, des freien Luftzutrittes und der Verdunstung.

Ausserdem wurde ein Theil des Abwassers in Glaskolben mittels einer Schüttelvorrichtung während der Dauer der Fliessversuche kräftig geschüttelt.

Die Menge des durchfliessenden Wassers in den Rinnen und Rohren betrug 25 cm in der Sekunde. Der einzelne Wassertheil durchlief somit die Fliessvorrichtungen in 4 Minuten; 4$^1/_2$ Minuten erforderte die Entleerung der Gefässe; der Durchlauf von 10 l Wasser nahm also 8$^1/_2$ Minuten in Anspruch. Im Ganzen wurden die Abwässer 33 bezw. 66 mal durch die Rinne bezw. Röhren geleitet, der einzelne Wassertheil legte also im ersteren Falle 1980 m in 2 Stunden 12 Minuten, im letzteren Falle 3960 m in 4 Stunden 24 Minuten zurück. Zu den Versuchen wurde verwendet: Abortjauche, die im Verhältniss 1 : 10 bezw. 1 : 15 mit Leitungswasser verdünnt wurde, Abwasser der Stadt Münster, Wasser der Aa und Ammoniumkarbonatlösung.

Das Schmutzwasser wurde vor dem Versuche durch ein feines Sieb geschlagen, um grössere feste Bestandtheile zu entfernen; in einem Falle auch filtrirt.

Das Schmutzwasser wurde untersucht: 1. im ursprünglichen Zustande, 2. nach dem Schütteln, 3. nach dem Fliessen in der offenen Rinne, 4. nach dem Fliessen im Glasrohre, 5. nach dem Fliessen im Zinkrohre.

Die Untersuchung wurde nach den üblichen Verfahren vorgenommen, nur bezüglich der Bestimmung des Stickstoffs in den verschiedenen Bindungsformen sei bemerkt, dass dieselbe wie folgt ausgeführt wurde:

a) Destillation mit Magnesiumoxyd zur Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffes;
b) Destillation des Rückstandes von a) mit Kaliumpermanganat und Kalilauge, zur Bestimmung des organischen Stickstoffes bezw. des Albuminoïd-Stickstoffes.
c) Destillation des von der Magnesia abfiltrirten Rückstandes von b). nach Reduktion mit Zinkstaub und reducirtem Eisen, in alkalischer Lösung unter Zusatz von 75 ccm Alkohol zur Bestimmung des Salpetersäure-Stickstoffes.

Die Bestimmungen des Stickstoffes und der Bakterienzahl wurden im unfiltrirten, die übrigen Bestimmungen im filtrirten Wasser vorgenommen.

Die Untersuchung wurde in allen Fällen möglichst beschleunigt, um weitergehenden Zersetzungen vorzubeugen; das Ansetzen der Bakterienzählplatten geschah sofort nach Beendigung des Versuches.

Während des Fliessens verdunstete ein Theil des Wassers. Es wurde daher eine entsprechende Menge destillirtes Wasser wieder zugegeben, sobald eine merkliche Verminderung der angewendeten Menge eingetreten war. Aus diesem Grunde, und ferner, weil beim Umwechseln der Blechgefässe kleine Verluste meist nicht zu vermeiden waren, sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchung auf denselben und zwar den Chlorgehalt des ursprünglichen Schmutzwassers umgerechnet worden.

Hiernach wurde im Mittel von 7 gleichartig angestellten Versuchen gefunden:

Art der Behandlung	Stickstoff in Form von			Glühverlust des Abdampfrückstandes	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in		Schwefelsäure	Bakterienkeime in 1 ccm
	Ammoniak mg	Salpetersäure mg	organischen Stoffen mg	mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg	mg	mg
Ursprüngl. Wasser .	45,7	4,4	5,4	134,7	55,1	55,2	39,2	378 520
1. Schütteln im Kolben . . .	41,3	5,0	5,9	122,2	57,8	59,8	49,4	309 175
2. Fliessen in offener Rinne	12,0	6,0	4,4	131,6	60,0	54,8	56,2	1 084 700
3. desgl. im Glasrohr	36,6	4,9	6,1	179,6	62,9	57,6	48,9	386 150
4. desgl. im Zinkrohr	44,0	4,7	5,9	143,0	58,3	52,6	35,8	209 480

Oder es beträgt die Ammoniak-Abnahme in Procenten:

beim Schütteln im Kolben	Beim Fliessen in: offener Rinne	Glasrohr	Zinkrohr
9,6 %	73,5 %	19,9 %	3,7 %

Um zu sehen, in wieweit Bakterien bei dem Verlust von Ammoniak mit thätig sind, wurde in einem weiteren Versuch dem verdünnten Jauchewasser 5 g Phenol für 1 l zugesetzt; der Zusatz hatte die völlige Abtödtung der Bakterien zur Folge; denn weder in dem ursprünglichen mit Phenol versetzten Wasser noch in dem Wasser nach dem Fliessen (bei 66 Durchläufen) liessen sich nach dem Plattenkulturverfahren Bakterien nachweisen. Es wurde, auf gleichen Chlorgehalt berechnet, in 1 l gefunden:

Stickstoff in Form von	Ursprüngliches Wasser	Nach dem Fliessen in: offener Rinne	Glasrohr	Zinkrohr
Ammoniak	29,5 mg	8,9 mg	28,9 mg	30,6 mg
Salpetersäure . . .	59,6 -	73,3 -	61,7 -	48,2 -
Verlust an Ammoniak in Procenten		— 69,8	— 2,0	0

Da in diesen Versuchen eine nennenswerthe Salpeterbildung beim Fliessen mit und ohne Zutritt von Licht und Luft nicht eingetreten war, so wurden in 2 weiteren Versuchen die Rinne wie Rohre an einzelnen Stellen mit je 100 g Gartenerde beschickt, also mit nitrificirenden Bakterien gleichsam geimpft, im Uebrigen aber wie bei den ersten Versuchen verfahren.

Die 100 g Boden gaben an 1 l Wasser folgende Mengen an Stickstoff und organischen Stoffen ab:

Stickstoff in Form von Ammoniak	Salpetersäure	organ. Stoffen	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in alkalischer Lösung	saurer Lösung
6,1 mg	8,2 mg	2,1 mg	246,0 mg	260,0

Die Versuche mit der einfachen Schüttelung wurden nicht weiter fortgegesetzt, weil die ersten Versuche schon genugsam dargethan hatten, dass die einfache mechanische Bewegung des Wassers als solche in einem geschlossenen Gefäss keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Selbstreinigung hat.

Dagegen ergab sich in der Rinne und den Rohren nach 33-maligem Durchfliessen, auf gleichen Chlorgehalt berechnet, für 1 l im Mittel:

Art der Behandlung des Wassers	Stickstoff in Form von			Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in	
	Ammoniak mg	Salpetersäure mg	organischen Stoffen mg	Glühverlust mg	Glührückstand mg	alkalischer Lösung mg	saurer Lösung mg
Ursprüngliches Wasser . . .	16,3	3,9	2,2	105,0	107,0	33,2	33,0
1. Fliessen in offener Rinne .	2,1	7,9	1,1	126,1	167,7	41,9	28,2
2. desgl. im Glasrohr	16,8	7,2	3,9	120,9	135,3	39,4	33,1
3. desgl. im Zinkrohr	15,4	5,1	2,9	81,5	116,9	29,4	23,1

Hieraus ergiebt sich in Procenten:

	Beim Fliessen in offener Rinne	Glasrohr	Zinkrohr
Abnahme an Ammoniak	— 87,0	0	— 5,5

Zwar ist in diesen Versuchen die Salpetersäure-Zunahme etwas höher wie bei den ersten Versuchen, indess kann die erhöhte Menge zum Theil auch aus dem in die Fliessvorrichtungen eingefüllten Boden herrühren; jedenfalls steht die Zunahme an Salpetersäure bei dem Fliessen in der offenen Rinne bei Weitem nicht im Verhältniss zu der Abnahme an Ammoniak in derselben.

Es war selbstverständlich von grossem Belang, festzustellen, wie sich diese Verhältnisse bei einem natürlich fliessenden und verunreinigten Gewässer gestalteten. Hierzu bot die Aa bei Münster i. W. eine passende Gelegenheit. Dieselbe nimmt bis jetzt die sämmtlichen Abwässer der Stadt, also Spülwasser und vielfach auch den Inhalt von verbotener Weise an das Kanalnetz angeschlossenen Aborten mit Spülvorrichtung ohne vorherige Reinigung[1]) auf; in Folge dessen zeigt dieselbe häufig, besonders im Sommer, eine hochgradige Verunreinigung, die sich bis 10 km unterhalb bis zur Einmündung in die Ems schon durch den Geruch zu erkennen giebt. Die Aa hat nur ein geringes Gefälle, welches noch an zwei Stellen für kleine Mühlenbetriebe ausgenutzt wird; der im Bett und an den Ufern bezw. vor den Mühlenstauwerken angesammelte Schlamm befindet sich in fortgesetzter Fäulniss, so dass hier die Verhältnisse für die Selbstreinigung sehr ungünstig sind.

[1]) Die Reinigung sämmtlicher Abwässer der Stadt Münster i. W. unter Anschluss der Aborte an die Kanäle durch Berieselung ist in der Ausarbeitung begriffen.

Aus diesem Bach wurden an drei verschiedenen Tagen (30. Juni, 4. August und 21. Oktober 1899) oberhalb, unmittelbar unter Münster nach Aufnahme sämmtlicher Abwässer und zuletzt etwa 7 km weiter unterhalb Proben entnommen und zwar an jeder Stelle während längerer Zeit, um gute Durchschnittsproben zu erhalten.

Die von Herrn Dr. Spieckermann vorgenommene bakteriologische Untersuchung ergab[1]):

Aawasser	Anzahl der Bakterien am 21. Okt.	Davon verflüssigende	Nitrificirende Bakterien	Gährung veranlassende Bakterien in Procenten der vorhandenen Bakterien	
				5. August	21. Oktober nach Regen
1. Oberhalb Münster .	6 000	ziemlich viele	keine	4 %	25 %
2. Unterhalb Münster .	550 000	wenige	vorhanden	53 -	84 -
3. Desgl. nach etwa 7 km langem Fliessen . .	100 000	fast gar keine	vorhanden	57 -	54 -

Die chemische Untersuchung lieferte im Mittel der 3 Probenahmen folgende Ergebnisse:

Aawasser	Stickstoff in Form von			Abdampfrückstand		Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff in		Chlor
	Ammoniak	Salpetersäure	organischen Stoffen	Glühverlust	Glührückstand	alkalischer Lösung	saurer Lösung	
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
1. Oberhalb Münster	0	1,6	0	81,3	209,1	4,5	4,5	15,4
2. Unterhalb Münster	23,0	2,5	3,8	273,3	542,0	73,7	65,1	102,8
3. Desgl. nach etwa 7 km langem Fliessen . . .	9,3	1,5	1,3	156,3	320,0	27,5	27,3	60,3
No. 3 auf gleichen Chlorgehalt von No. 2 umgerechnet:	15,8	2,6	2,2	266,2	544,9	46,7	46,4	
Zu- (+), Abnahme (—) in Proc. . .	— 30,9 %	+ 4,0 %	— 42,1 %	— 2,6 %	+ 6,4 %	— 36,3 %	— 28,7 %	

Man sieht, dass durch das etwa 7 km lange Fliessen auch bei einem natürlichen verunreinigten Bachwasser der Gehalt an Ammoniak — und auch der Gehalt an durch Kaliumpermanganat leicht oxydirbaren organischen Stoffen — erheblich abgenommen hat. Diese Abnahme rührt ohne Zweifel zum grossen Theil mit von Verdünnung durch anderes, seitlich zufliessendes Wasser aus Seitenbächen und Feldgräben her; nehmen wir aber auch hier wieder das Chlor als den Bestandtheil an, der weder durch Verdunstung, noch durch Umsetzungen im Flusswasser bezw. Flussbett eine Veränderung bezw. Abnahme erfährt, und berechnen die übrigen Bestandtheile des Wassers No. 3 auf gleichen Chlorgehalt

[1]) Mit der Reinzucht der einzelnen Bakterien — es fanden sich in dem Wasser auch viele eigenartige Algen — ist Herr Dr. Spieckermann noch beschäftigt.

von No. 2, wie vorstehend geschehen ist, so fehlen doch für das Ammoniak noch rund 31 %, um welche letzteres mehr abgenommen hat als Chlor. In Wirklichkeit wird dieses Verhältniss noch weit grösser sein, weil das Ammoniak durch die im inneren Aabett überall verlaufenden Fäulnissvorgänge eine stetige Vermehrung erfährt. An eine Abnahme des Ammoniaks in verunreinigtem Wasser in Folge Verdunstung bezw. Diffusion desselben kann hiernach nicht gezweifelt werden. Wir haben aber diesen Vorgang noch durch weitere Versuche aufzuklären und völlig sicherzustellen gesucht.

Zunächst wendeten wir bei den Fliessversuchen reine verdünnte Lösungen von Ammoniumsulfat und -Karbonat an mit folgendem Ergebniss für 1 l:

1. Versuche mit Ammonsulfat (im Mittel zweier Versuche):

Stickstoff in Form von	Ursprüngliches Wasser	Nach Fliessen in: offener Rinne	Glasrohr	Zinkrohr
Ammoniak	115,2 mg	105,4 mg	108,8 mg	109,7 mg
Abnahme in Proc.	—	8,5 %	5,5 %	4,8 %

2. Versuch mit Ammoniumkarbonat:

Ammoniak	89,4 mg	54,5 mg	87,2 mg	75,5 mg
Abnahme in Proc.	—	39,0 %	2,4 %	15,5 %

Die Versuche wurden sämmtlich bei kühlem Wetter im Oktober angestellt, wo nur eine geringe Wasserverdunstung statthatte. Trotzdem sehen wir bei der Flüssigkeit mit Ammoniumkarbonat in der offenen Rinne den erheblichen Verlust von 39 % Ammoniak, in den geschlossenen Rohren dagegen bei weitem weniger Verluste[1]). Auch bei den Fliessversuchen mit dem schwerflüchtigen Ammoniumsulfat fand sich nach dem 2—4 km langen Fliessen in allen Fällen nahezu fast der gesammte Stickstoff wieder. Die geringe Abnahme an Ammoniak-Stickstoff hat, insofern sie nicht auf unvermeidliche kleine Verluste durch die Versuchsanordnung zurückzuführen ist, wahrscheinlich in der Bildung von kohlensaurem Ammon — durch Wechselzersetzung mit Calciumkarbonat des zugesetzten Bodens — und in Verdunstung des leicht flüchtigen Ammoniumkarbonats ihren Grund.

In vorstehenden Versuchen geht die Ammoniakabnahme im Allgemeinen neben der Wasserverdunstung ziemlich gleichmässig einher; die Ammoniakabnahme ist aber in Procenten der Verluste durchweg grösser als die des Wassers; auf 1 l verdunstetes Wasser in der offenen Rinne entfielen 3,11 bis 9,97 mg Ammoniak-Stickstoff als Verlust. Es wurden daher über die Wasserverdunstung und Ammoniakabnahme noch einige weitere Versuche in der Weise angestellt, dass die ammoniakhaltigen Flüssigkeiten in mit Gaze überbundenen Glasgefässen (Nutschenfilter ohne Deckel) von 25—26 cm Durchmesser und 26—27 cm Höhe, einerseits in freier Luft, andererseits in einem geheizten, aber nicht benutzten Raum ruhig aufgestellt wurden.

[1]) Der etwas grössere Verlust im Zinkrohr beruht vielleicht auf Bildung und Abscheidung eines Doppelsalzes von Zinkammoniumkarbonat.

Versuch vom 27. September bis 21. Oktober 1899 im Freien: Angewendet wurden Lösungen von freiem Ammoniak, kohlensaurem und schwefelsaurem Ammonium mit je 100 mg Stickstoff in Form von Ammoniak und unter Zusatz von je 5 g Phenol für 1 l, um die Nebenwirkung von Bakterien auszuschliessen. Unter Weglassung der Einzelzahlen seien hier nur die Endergebnisse mitgetheilt:

Verlust an	Freies Ammoniak	Kohlensaures Ammonium	Schwefelsaures Ammonium
Wasser (Verdunstung)	3,6 %	6,9 %	7,4 %
Ammoniak-Stickstoff	72,3 -	28,0 -	9,0 - [1].

Versuch vom 2.—27. November 1899 im Freien: Zu diesem Versuch wurde verdünnte Abortjauche mit je 50 mg Ammoniak-Stickstoff in 1 l und unter Zusatz von je 10 g Phenol für 1 l angewendet und gefunden:

Verlust an	Abortjauche ohne Phenol	Abortjauche mit Phenol
Wasser (Verdunstung)	3,8 %	4,3 %
Ammoniak-Stickstoff	19,8 -	21,3 -

Versuch vom 13. December 1899 bis 15. Januar 1900 in einem geheizten, aber sonst nicht benutzten Raum; zu diesem Versuch diente eine gehaltreichere Abortjauche von 1001,6 mg Ammoniak-Stickstoff für 1 l und unter Zusatz von 12 g Phenol auf je 1 l Jauche. Die Untersuchung ergab:

Verlust an	Abortjauche ohne Phenol	Abortjauche mit Phenol
Wasser (Verdunstung)	21,6 %	19,5 %
Ammoniak-Stickstoff	69,2 -	43,6 -

Hier ist bei allen Versuchen in Antheilen vom Hundert der Verlust an Ammoniak nicht unwesentlich höher als der vom Wasser; Bakterien können hierbei keine Rolle gespielt haben, denn die mit Phenol versetzten Flüssigkeiten enthielten in den letzten beiden Versuchen am Schlusse derselben weder nitrificirende noch überhaupt Bakterien. Der etwas geringere Verlust an Ammoniak-Stickstoff in dem letzten Versuch unter Zusatz von Phenol muss wohl darauf zurückgeführt werden, dass in Folge des hohen Zusatzes von Phenol die Diffusion in dieser Flüssigkeit gehemmt war. Denn ohne Zweifel muss nach vorstehenden Versuchen der Ammoniakverlust in einem stehenden oder fliessenden ammoniakhaltigen Wasser nicht allein auf eine Verdunstung mit den Wasserdämpfen, sondern auf eine Diffusion von freiem Ammoniakgas zurückgeführt werden.

Schon früher[2]) habe ich darauf hingewiesen, wie ausserordentlich schnell Wasser und Luft ihre gasigen Bestandtheile gegeneinander austauschen. In Wiederholung dieser Versuche befreiten wir destillirtes Wasser durch anhalten-

[1]) Der Verlust an Ammoniak in der Lösung von schwefelsaurem Ammonium beruht wahrscheinlich auf einem Versprengen von Wasser als solchem durch Wind. Im Uebrigen hält der Ammoniakverlust mit der Flüchtigkeit der einzelnen angewendeten Ammoniakverbindungen gleichen Schritt.

[2]) Landw. Jahrb. 1882, 11, 205 u. 1883, 12, 841.

des Kochen von aufgelöstem Sauerstoff, leiteten beim Erkalten auf Zimmertemperatur (15—18° C.) fortgesetzt Kohlensäure ein und liessen dann das mit Kohlensäure gesättigte Wasser in verschiedenen Proben in offenen Flaschen verschieden lange an der Luft stehen. Das Wasser ergab für 1 l:

Zeit nach dem Einleiten der Kohlensäure	0	$1^1/_2$	$2^1/_2$	$4^1/_2$	6	9	11 Stunden
Kohlensäure in mg	1238,0	1032,4	1002,0	634,0	576,0	418,0	388,0 mg
Sauerstoff in ccm	0	0,08	0,13	0,51	2,01	2,55	3,60 ccm

Es findet daher zwischen den gasförmigen Bestandtheilen der Luft und des Wassers ein schneller Austausch statt; in ähnlicher Weise wie zwei Flüssigkeiten von verschiedenem Gehalt an Salzen, wenn sie durch eine Membran getrennt sind, ihre Bestandtheile nach den Gesetzen der Osmose austauschen, diffundiren fortgesetzt die Gase vom Wasser in die Luft und umgekehrt und was in letzterem Versuch von der Kohlensäure beobachtet ist, das gilt auch von dem in einem Wasser enthaltenen flüchtigen freien Ammoniak und dem kohlensauren Ammonium. Naturgemäss wird der Verlust daran mit der Grösse der Wasserverdunstung gleichen Schritt halten, aber weil sich gleichzeitig die Diffusion, gleichsam ein osmotischer Vorgang, geltend macht, wird die Ammoniakabnahme verhältnissmässig grösser sein, als die Verdunstung von Wasser als solchem.

Offenbar liegt in dieser Verdunstung bezw. Diffusion gasiger Bestandtheile eines Schmutzwassers in die Luft ebenfalls eine weitere Ursache für die Selbstreinigung der Flüsse.

Aus den bisher angestellten Versuchen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

a) Eine Verminderung der gelösten organischen Stoffe beim künstlichen Fliessen des Wassers auf 2—4 km durch die physikalisch-chemischen Wirkungen (Licht, Bewegung, Sauerstoff) liess sich nicht nachweisen. Nur bei 7 km langem Fliessen des natürlichen Aawassers war eine Verminderung der leicht oxydirbaren organischen Stoffe vorhanden, die nicht auf eine Verdünnung des Aawassers durch anderes reines Wasser allein zurückgeführt werden kann.

b) Auch konnte unter obigen Versuchsbedingungen ein direkter Einfluss der Bakterien auf die Abnahme der organischen Verunreinigungen und des Ammoniakgehaltes nicht nachgewiesen werden.

c) Die Bewegung des Wassers als solche ist ohne Einfluss auf die Beseitigung der verunreinigenden Bestandtheile.

d) Dagegen nimmt der Ammoniakgehalt beim Fliessen unter Zutritt von Luft und Licht sehr stark ab. Die Abnahme steht in einem gewissen Verhältnisse zur Wasserverdunstung und ist demnach in erster Linie von den meteorologischen Verhältnissen abhängig. Es findet aber ohne Zweifel gleichzeitig auch eine Diffusion des flüchtigen Ammoniaks statt.

e) Eine nennenswerthe Oxydation des Ammoniaks beim Fliessen des Wassers, sei es in künstlichen Rinnen, sei es im Flussbett, fand selbst nach Impfen mit Nitrifikationsbakterien nicht statt.

f) Dagegen hat beim Fliessen des Schmutzwassers an offener Luft eine Vermehrung der Schwefelsäure stattgehabt und bestätigt dieses Ergebniss die oben S. 383 angeführte Schlussfolgerung.

Aus der Thatsache der Verdunstung bezw. Diffusion gasiger Bestandtheile aus einem fauligen Gewässer lassen sich eine Reihe Erscheinungen erklären, wofür bis jetzt eine völlig befriedigende Erklärung fehlte, nämlich:

a) Dass in den verunreinigten Wässern durchweg keine freie Kohlensäure und nur wenig freies Ammoniak auftritt.

Die rasche Abnahme von Ammoniak in solchen Gewässern ist schon manchem Fachmann aufgefallen, ohne den richtigen Grund dafür erkannt zu haben; so sagt W. Kruse[1]), der im Allgemeinen der Selbstreinigung zweifelnd gegenübersteht, also: „Das Ammoniak, das im Kanalwasser in grossen Mengen vorhanden ist, nimmt im fliessenden Gewässer allmählich ab, ohne dass man dafür die einfache Verdünnung verantwortlich machen könnte. Woraus sich dieses Verschwinden des Ammoniaks erklärt, ist nicht zu sagen, vielleicht spielt auch hierbei die Sedimentirung eine Rolle.“

Wie aber eine Sedimentirung des Ammoniaks möglich sein sollte, wird wohl jedem Chemiker unverständlich sein. Sie könnte höchstens in Form von Lebewesen geschehen, welche das Ammoniak aufgenommen und zu organischen Stickstoffverbindungen verarbeitet haben. An die ebenso naheliegende Verlustquelle durch Verdunstung oder Diffusion hat sogar W. Kruse nicht gedacht.

b) Dass die Flüsse unter Umständen erhebliche Mengen organischen Stickstoff aufnehmen können, ohne dass dieser sämmtlich wieder in Form von Lebewesen oder Salpetersäure zum Vorschein kommt. Man hat nämlich gegen die Selbstreinigung durch rein biologische Wirkungen geltend gemacht, dass bei ausschliesslich oder vorwiegend wirkender Lebensthätigkeit pflanzlicher und thierischer Lebewesen die Flüsse alsbald von letzteren überfüllt sein müssten, was ebenso wenig beobachtet worden ist als eine wesentliche Vermehrung des Gehaltes an Salpetersäure.

c) Dass die Selbstreinigung der Flüsse im Sommer und bei heiterem Wetter sowie in Flüssen mit starker Stromgeschwindigkeit, in welchen Fällen die Verdunstungs- und Diffusionsverhältnisse sehr günstige sind, viel besser und schneller verläuft als bei kühler, feuchter Witterung und in Flüssen mit geringer Stromgeschwindigkeit.

3. Mitwirkung höherer Wasserpflanzen bei der Selbstreinigung der Gewässer.

Wenn organische Stoffe aller Art in fliessende oder stehende Gewässer gelangen und dort bald mehr, bald weniger schnell verschwinden bezw. unschädlich werden, so müssen sie durchweg zunächst eine Um- bezw. Zersetzung erfahren und diese erste Um- und Zersetzung kann und wird allgemein der Lebensthätigkeit von Bakterien zugeschrieben. So werden ohne Zweifel hoch

[1]) Centrbl. allg. Gesundh. 1899, 18, 16.

zusammengesetzte Moleküle, wie die Proteïnstoffe, durch Bakterien in einfachere, theils gasförmige, theils leichter oxydirbare Verbindungen zerlegt; auch bei der Zerlegung von Kohlenhydraten, Zellfasern u. dergl. Stoffen werden Bakterien mitwirken. Einen allzu grossen Einfluss aber wird man den Bakterien bei dem Verzehr organischer Stoffe nicht zuschreiben dürfen. Denn zunächst ist ihre Masse an sich gering; 20 Millionen Bakterien wiegen nach Bolton[1]) nur $^1/_{100}$ mg und genügte die in zweimal destillirtem Wasser vorhandene Menge organischer Stoffe dazu, um ein schrankenloses Bakterienwachsthum zu ermöglichen. Nach Gärtner[2]) steht ferner der Keimgehalt eines Wassers keineswegs im Verhältniss zum Grade der Verunreinigung und beeinflusst die Beschaffenheit eines Wassers mehr die Zahl der Arten der kleinsten Lebewesen, als die Zahl der Einzelwesen. Dazu kommt, dass nach W. Prausnitz[3]) die Selbstreinigung der Flüsse durchweg nur kurze Zeit erfordert — 8 Stunden bei der Isar, 6 Stunden beim Main und 15 Stunden in der Oder —, während die Zerstörung der organischen Stoffe in Laboratoriumsversuchen oft Monate beansprucht. Auch tritt bei genügender Verdünnung eines fauligen oder fäulnissfähigen Schmutzwassers durch Flusswasser und bei mittelguter Stromgeschwindigkeit des letzteren eher eine langsame, mitunter sogar schnelle Abnahme als eine Vermehrung der Bakterien ein. Dieses wird besonders unter dem Einfluss des Sonnenlichtes beobachtet und wenn letzteres nach v. Pettenkofer u. A.[4]) die Selbstreinigung der Flüsse wesentlich befördert, so können selbstverständlich die Bakterien nicht die Ursache der Selbstreinigung sein, wenigstens hierbei keine hervorragende Rolle spielen.

Dagegen muss den Fadenbakterien und anderen Wasserpilzen eine kräftigere Aufzehrung organischer Stoffe in einem verunreinigten Wasser zugeschrieben werden; denn sie finden sich gerade an solchen Stellen, wo ein Fluss infolge von Abwasserzuflüssen stark verunreinigt ist, häufig in grosser Menge, oft den Uferboden einhüllend. So sahen Pfeiffer und Eisenlohr[5]) grosse Rasen von Beggiatoa alba Vauch. und ihrer Varietät Beggiatoa roseopersicina Zopf in der Isar unterhalb Münchens, H. Schenck[6]) fand denselben Spaltpilz in sehr starker Entwickelung im Rhein unterhalb Kölns. Nächst der Beggiatoa kommen nach Schenck besonders noch Cladothrix dichotoma Cohn und allenfalls Leptomitus lacteus Ag. in Betracht. B. Schorler[7]) traf die beiden Beggiatoa-Arten sowie die Cladothrix ebenfalls in der Elbe bei Dresden zahlreich an.

[1]) Tiemann-Gärtner, Untersuchung und Beurtheilung der Wässer, Braunschweig 1895, 4. Aufl., 538.

[2]) Ebendort 555.

[3]) Hygien. Tagesfragen, München 1890, Heft 9.

[4]) Ueber die umfangreiche Litteratur über diese Frage vergl. des Verf.'s Schrift: Die Verunreinigung der Gewässer etc., Berlin 1899, 2. Aufl., **1**, 263 und H. Grosse-Bohle, Beiträge zur Frage der Selbstreinigung der Gewässer, Arnsberg 1900, 11.

[5]) Arch. Hyg. 1892, **14**, 90.

[6]) Centrbl. allg. Gesundh. 1893, **12**, 365.

[7]) Zeitschr. f. Gewässerkunde 1898, 25—54; diese Zeitschrift 1898, **1**, 590.

Müller[1]) und Emich[2]) haben schon auf die Betheiligung auch der chlorophyllgrünen Wasserpflanzen bei der Selbstreinigung aufmerksam gemacht. Dann hat v. Pettenkofer[3]) nachdrücklich auf die Bedeutung der grünen Pflanzen für unsere Frage hingewiesen. Den grossen Algenmassen, welche sich in der Isar oberhalb und unterhalb Münchens vorfinden, schreibt er die Hauptarbeit bei der Reinigung dieses Flusses zu: „Ich bin nun überzeugt, sagt er, dass die thatsächlich bestehende Selbstreinigung der Flüsse, die man allerdings durch blosse Sedimentirung der suspendirten Bestandtheile und Oxydation der organischen Stoffe durch den im Wasser absorbirten Sauerstoff bisher nur sehr unvollständig erklären konnte, zum grössten Theile auf dem vegetativen Leben im Wasser beruht, gerade so, wie die Vegetation auf dem Lande einen verunreinigten Boden, einen gedüngten Acker zu reinigen vermag."

In Uebereinstimmung mit dieser Anschauung haben dann Klebs, O. Löw und Th. Bokorny[4]) durch Versuche nachgewiesen, dass sich Algen, besonders Spirogyren, lange Zeit im Dunkeln in verdünnten Lösungen von formaldehydschwefligsaurem Natrium, Asparaginsäure, Pepton am Leben erhalten und sogar wachsen können. Im Lichte bilden sie bei Ausschluss von Kohlensäure aus Zuckerarten, aus Glycerin, formaldehyd-schwefligsaurem Natrium und vielen anderen organischen Stoffen Stärke. Bei einigen Versuchen wurde auch die Zunahme der Pflanzen und die Abnahme der organischen Stoffe in den Nährlösungen bestimmt; für die letztere fand Bokorny z. B., dass 10 g Algen (feucht gewogen) in 10 Tagen 168 mg Glycerin aufnahmen.

R. Bouilhac[5]) zeigte, dass Nostoc punctiforme im Dunkeln in Glucoselösung wachsen kann; im Lichte entwickelte sie sich bei Glucosezusatz viermal so stark als ohne denselben.

Der Anteil der Algen an der Selbstreinigung der Gewässer wird verschieden geschätzt. Während v. Pettenkofer (l. c.) für die Isar ihre Thätigkeit sehr hoch veranschlagt, glaubt H. Schenck[6]) auf Grund seiner botanischen Untersuchung der Flora des Rheins, ihnen für diesen Strom eine bedeutende Rolle bei der Selbstreinigung nicht zuschreiben zu können, da ihre Menge zu gering sei. J. Uffelmann[7]) macht darauf aufmerksam, dass die meisten Algen nur in verhältnissmässig reinem Wasser zu leben vermögen; dagegen hebt Bokorny die Bedeutung der Diatomeen hervor, von denen ein Liter Isarwasser ca. 800 Stück enthalte. Uebrigens fand auch Schenck (l. c.) einzelne Diatomeen-

[1]) Landwirthsch. Versuchsstationen 1873, **16**, 263 und 1885, **32**, 285.

[2]) Sitzungsberichte der math.-naturw. Klasse d. K. Akademie d. Wissenschaften zu Wien 1885, **91**, II, 67.

[3]) Arch. Hyg. 1891, **12**, 261 u. 269.

[4]) Litteraturzusammenstellnng bei W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie 1897, **1**, 397 und Th. Bokorny, Lehrbuch der Pflanzenphysiologie 1897, 34. Siehe ferner Chem. Centrbl. 1899, I, 530.

[5]) Ann. Agronom. 1898, **24**, 561; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 50.

[6]) Centrbl. allg. Gesundh. 1893, **12**, 365.

[7]) Centrbl. allg. Gesundh. 1892, **11**, 459; Berl. klin. Wochenschr. 1892.

arten in grosser Menge im Rhein. L. Mutschler[1]) stellte fest, dass die Zahl der Diatomeen in der Aare nach Aufnahme der Abwässer der Stadt Bern von 89 auf 853 im Liter stieg; die Erhöhung der Anzahl liess sich bis 40 km unterhalb Berns verfolgen. Ebenso fand B. Schorler[2]) Diatomeen in grosser Anzahl in der Elbe bei Dresden.

Von grossem Interesse sind endlich Beobachtungen von R. Lauterborn[3]) und O. Zacharias[4]), nach denen in Teichen und kleineren Seen manche Algen auch während des Winters zahlreich vorkommen, die in grösseren Seen in der kalten Jahreszeit eingehen. Diese Erscheinung, die erklärlicherweise auch eine reichere Winterfauna zur Folge hat, führt O. Zacharias auf den weit grösseren Gehalt der kleineren Seen und Teiche an gelösten organischen Bestandtheilen zurück. Wahrscheinlich gehe bei diesen Algenarten die Kohlensäureernährung Hand in Hand mit einer ununterbrochenen Nahrungszuleitung auf dem Wege der Endosmose. Wenn nun die Thätigkeit der Chromatophoren bei Lichtmangel im Winter ins Stocken gerathe, so sei den Pflanzen der Uebergang zur saprophytischen Lebensweise möglich.

Mit den Algen wetteifern die niederen Thiere, Protozoen, Rotatorien, Crustaceen, auch Insektenlarven in der Forträumung der organischen Stoffe, unmittelbar durch Aufnahme fester Stofftheilchen, zum Theil auch gelöster Stoffe, mittelbar durch Verzehrung der Algen. Indem sie ihrerseits nun den Fischen zur Nahrung fallen, vermitteln sie den Uebergang der verunreinigenden Stoffe in hochorganisirtes Leben. So ist es auch zu erklären, dass die Besitzer von Karpfenwirthschaften durch direktes Eintragen von Jauche und Mist in die Teiche ihren Fischbestand verstärken können[5]). Wenn H. Classen die infolge der Schmutzstoffe sich reichlich entwickelnde Flora und Fauna als eine Vermehrung der Verunreinigungen auffasst, zumal, wie er sagt, die Lebewesen endlich selbst der Fäulniss anheimfielen, so lässt er Verschiedenes ausser Acht. Unzählige Scharen geflügelter Insekten, die aus den organische Reste und kleine Lebewesen verzehrenden Larven entstehen, verlassen das Wasser, zahlreiche Fische, deren Körper einer Riesenzahl vernichteter kleiner und kleinster Thiere entspricht, werden ihrem Elemente durch Raubthiere und Menschenhand entzogen — aber selbst wenn jedes Lebewesen in dem Gewässer, in welchem es entstand, auch stürbe, würde gleichwohl sein Lebensvorgang eine Verminderung des organischen Schmutzes herbeiführen, da doch jedes Leben an die Oxydation organischer Stoffe, die Athmung, gebunden ist.

Für höhere Wasserpflanzen ist bis jetzt die saprophytische Ernährung noch nicht festgestellt worden, weshalb wir hierüber einige Versuche angestellt

---

1) Forschungsber. über Lebensmittel 1896, **3**, 399.

2) Zeitschr. f. Gewässerkunde 1898, 251.

3) Biolog. Centrbl. 1894, **14**, No. 11.

4) Zoolog. Anzeiger vom 15. Jan. 1899.

5) Vergl. Bruno Fischer, Kanalisation nnd Entwässerung von Ortschaften an Binnenseen. München 1898, 16.

haben[1]). Von vornherein konnte diese Ernährungsweise höherer Wasserpflanzen als wahrscheinlich angenommen werden. Denn A. Mayer[2]) weist schon auf die zahlreichen parasitisch und saprophytisch lebenden höheren Pflanzen, theils mit theils ohne Chlorophyllgehalt hin, deren nächste Verwandte sich oft selbständig ernähren, und Pfeffer[3]) schliesst aus verschiedenen Thatsachen, wonach Phanerogame organische Stoffe, wie Asparagin, Glykokoll, Leucin, Tyrosin, Kreatin, Harnstoff u. s. w., als Stickstoffquelle benutzen, ferner isolirte Blätter und Triebe aus Zucker und Glycerin Stärke bilden können, also: „Von der rein autotrophen zu der rein heterotrophen Ernährung giebt es eben alle Abstufungen, und bei manchen Pflanzen wirken unter normalen Kulturbedingungen beide Arten des Nahrungsgewinnes zusammen ..... Uebrigens ist eine jede autotrophe Pflanze befähigt, ein gewisses Quantum von stickstofffreier oder stickstoffhaltiger organischer Nahrung aufzunehmen und zu verarbeiten ..... es dürfte mit der Zeit gelingen, manche Pflanzen, z. B. gewisse Algen, sowohl bei rein autotropher, als auch bei rein heterotropher Ernährung zu erziehen."

Zur Prüfung dieser Frage wurden hier folgende Wasserpflanzen verwendet:

1. Elodea canadensis L.
2. Ceratophyllum demersum L.
3. Chara fragilis L.
4. Potamogeton crispus.
5. Myriophyllum prismatum.
6. Myriophyllum proserpinacoides Gill.
7. Lemna minor L.
8. Lemna polyrhiza L.
9. Azolla caroliniana Willd.
10. Salvinia natans Willd.

Diese Pflanzen wurden in Lösungen gezogen, die als Stickstoffquellen enthielten einerseits Salpetersäure, Ammoniak und Stickstoff in verschiedener organischerBindung, andererseits als Kohlenstoffquelle Kohlensäure, Stärke- oder Dextrinlösung. Zur Herstellung dieser verschiedenen Lösungen diente erst eine Nährsalzlösung A, welche keinen Stickstoff oder Kohlenstoff enthielt, nämlich in 1 l:

52,6 g $MgSO_4 . 7 H_2O$, 26,3 g KH_2PO_4, 34,4 g KCl, 10,0 g $NaCl$, 2,0 g $FeSO_4 . 7 H_2O$ und 1,0 g $MnCl_2$.

Antheile dieser Lösung wurden vermischt mit den verschiedenen Stickstoff- und Kohlenstoffquellen, nämlich in 1 l:

1. als Stickstoffquellen:
   a) Salpetersäurelösung: 20,2 g KNO_3, 32,8 g $Ca(NO_3)_2$ = 8,4 g N in 1 l,
   b) Ammoniaklösung: 32,9 g NH_4Cl, 15,0 g KCl, 15,0 g $CaCl_2$ mit 8,4 g N in 1 l,
   c) Harnstofflösung: 18,0 g Harnstoff = 8,4 g N in 1 l,
   d) Glykokolllösung: 45,0 g Glykokoll = 8,4 g N in 1 l,
   e) Asparaginlösung: 39,5 g Asparagin = 7,37 g N in 1 l,
   f) Albumoselösung: 64,6 g Somatose = 8,4 g N in 1 l;
2. als Kohlenstoffquellen:
   a) Calciumbikarbonatlösung: 878,6 mg $CaCO_3$ = 492 mg CaO als $Ca(HCO_3)_2$ in 1 l,

[1]) Veranlassung zu diesen Versuchen gab eine gelegentliche Unterhaltung mit Herrn Dr. P. Degener-Braunschweig, welcher die Frage aufwarf, ob bei der Selbstreinigung eines verschmutzten Wassers in Seen nicht auch höhere Wasserpflanzen mitwirken.

[2]) A. Mayer, Lehrbuch der Agrikulturchemie 1886, 79.

[3]) Pfeffer, Pflanzenphysiologie 1897, 1, 352.

b) **Dextrinlösung:** 10 g Dextrin in 1 l,
c) **Stärkekleisterlösung:** 10 g Stärke in 1 l,
d) **Humussaures Kalium** (Torfauszug mit verdünnter Kalilauge), 1,250 g organische und 2,880 g unorganische Stoffe in 1 l enthaltend.

Um in den Lösungen mit organisch gebundenem Stickstoff und Kohlenstoff die nöthige Menge Kalk zu ergänzen, wurde Gypslösung: 2 g $CaSO_4$ in 1 l angewendet. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass im 1 0,41—0,49 g unorganische und bei denen mit organisch gebundenem Stickstoff und Kohlenstoff 0,25—0,41 g organische Stoffe enthalten waren.

Als Kulturgefässe dienten sog. Nutschenfilter von nachstehender Form (Fig. 26); sie sind 26—27 cm hoch und haben einen Durchmesser von 18—20 cm (bei den kleinen) und 26—27 cm (bei den grossen Gefässen). Der untere Tubus wurde durch einen Korkpfropfen mit Glasrohr verschlossen, welches innen einige cm nach oben gebogen

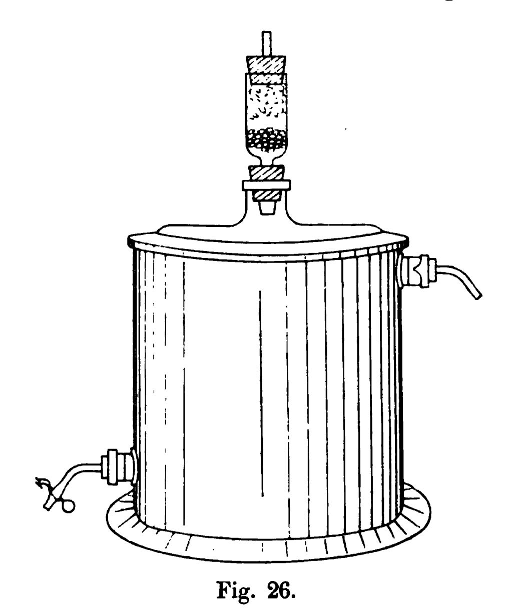


Fig. 26.

war und eben über den geglühten Flusssand hervorragte, womit der Boden der Glasgefässe für die Bewurzelung der Pflanzen bedeckt war. Durch den den oberen Tubus schliessenden Korkpfropfen führte ebenfalls ein inwendig umgebogenes Glasrohr, welches bis nahezu auf die Oberfläche der Sandschicht reichte. Der Tubus in dem aufgeschliffenen, luftdicht schliessenden Deckel des Gefässes trug ein trichterförmiges Aufsatzrohr, welches schichtenweise mit Glaswolle, mit mit Schwefelsäure getränkten Bimsteinstückchen, mit Glaswolle und zuletzt mit Natronkalk gefüllt war, um die zutretende Luft von Kohlensäure, Salpetersäure und Ammoniak in den Reihen zu befreien, in welchen den Pflanzen nur organisch gebundener Kohlenstoff und Stickstoff dargeboten werden sollte.

Durch diese Anordnung wurde es möglich, einerseits die verbrauchte Nährlösung ablaufen zu lassen und durch neue zu ersetzen, andererseits Luft durchzuleiten, ohne dass die Bestandtheile der Luft, nämlich Kohlensäure oder Salpetersäure bezw. Ammoniak, welche abgehalten werden sollten, zutreten konnten.

Aus den vielen Versuchsergebnissen mögen hier die hauptsächlichsten mitgetheilt werden; darnach hatten eine Zunahme erfahren in Procenten:

a) Die frische Pflanzenmasse:

Reihe	Nährstoffquellen: Kohlenstoff in Form von	Nährstoffquellen: Stickstoff in Form von	Ceratophyllum demersum 1. Versuch %	Ceratophyllum demersum 2. Versuch %	Ceratophyllum demersum 3. Versuch %	Myriophyllum proserpinacoides %	Salvinia natans 1. Versuch %	Salvinia natans 2. Versuch %	Lemna minor %	Lemna trisulca %
1.	Kohlensäure	Salpetersäure	—	34,67	43,08	41,18	—	—	90,0	10,0
2.	desgl.	Ammoniak	—	35,00	—	—	—	—	—	—
3.	Dextrin	desgl.	—	34,67	—	157,78	300,0	—	—	—
4.	desgl.	Asparagin	18,87	46,04	93,86	52,14	340,0	140,0	950,0	—
5.	desgl.	Albumose	36,99	47,04	57,62	145,71	6940,0	580,0	960,0	260,0

b) Zunahme an Trockensubstanz[1]) in Procenten:

Reihe	Kohlenstoff in Form von	Stickstoff in Form von	Ceratophyllum 1. Versuch	Ceratophyllum 2. Versuch	Ceratophyllum 3. Versuch	Myriophyllum	Salvinia 1. Versuch	Salvinia 2. Versuch	Lemna minor	Lemna trisulca
1.	Kohlensäure	Salpetersäure	—	—	93,99	56,65	—[2])	—[2])	—[2])	—[2])
2.	desgl.	Ammoniak	—	—	—	—	—	—	—	—
3.	Dextrin	desgl.	—	—	—	85,07	—	—	—	—
4.	desgl.	Asparagin	—	—	57,22	24,34	—	—	—	—
5.	desgl.	Albumose	—	7,93	30,26	230,30	—	—	—	—

c) Zunahme an Stickstoff[1]) in Procenten:

Reihe	Kohlenstoff in Form von	Stickstoff in Form von	Ceratophyllum 1. Versuch	Ceratophyllum 2. Versuch	Ceratophyllum 3. Versuch	Myriophyllum	Salvinia 1. Versuch	Salvinia 2. Versuch	Lemna minor	Lemna trisulca
1.	Kohlensäure	Salpetersäure	—	29,89	44,72	51,53	—[2])	—[2])	—[2])	—[2])
2.	desgl.	Ammoniak	—	37,46	—	—	—	—	—	—
3.	Dextrin	desgl.	—	26,02	—	134,22	—	—	—	—
4.	desgl.	Asparagin	—	66,57	147,28	65,06	—	—	—	—
5.	desgl.	Albumose	104,51	81,29	—	105,49	—	—	—	—

Die im Sommer 1899 angestellten Versuche lieferten für Ceratophyllum und die Lemna-Arten dieselben Ergebnisse und wurde z. B. für Ceratophyllum in 2 Versuchen gefunden:

Nährstoffquelle	Eingepflanzt: Frischgewicht	Eingepflanzt: Trockensubstanz	Geerntet am Schluss des Versuches: Frischgewicht	Geerntet am Schluss des Versuches: Trockensubstanz	Zunahme %
Kohlensäure und Somatose	10 g	0,637 g	24,0 g	1,184 g	186,6
Glycerin und Somatose	10 -	0,637 -	42,0 -	3,261 -	511,9

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, dass nicht alle in die veränderten Nährlösungen eingesetzten Pflanzen sich gleichmässig in denselben entwickelten; vielfach kränkelten dieselben im Anfang und gelangten erst später zu einer grösseren oder geringeren Entwickelung, wie das ja auch naturgemäss ist.

Vielleicht hat die unregelmässige Entwickelung der Pflanzen auch darin ihren Grund, dass die Wachsthumsgefässe in einem Glashause dem vollen Sonnenlicht ausgesetzt waren; die weiteren Versuche sollen im Schatten bezw. im zerstreuten Tageslicht angestellt werden.

---

[1]) Der Gehalt an Trockensubstanz und Stickstoff konnte wegen Mangels an Substanz nicht in allen Versuchsreihen bestimmt werden.

[2]) Von diesen Pflanzen wurde keine bestimmte Gewichtsmenge, sondern eine bestimmte Anzahl eingepflanzt und meistens auch nur letztere nach Beendigung des Versuches festgestellt.

Die mikroskopische Untersuchung der Pflanzen, die an Gewicht zugenommen hatten, liess Missbildungen nicht erkennen.

In den Lösungen der Reihen 3, 4 und 5 traten durchweg viele Algen (zuweilen auch Fadenalgen) auf, die Lösungen 1 und 2 dagegen enthielten nur wenig Algen. Diese Beobachtung spricht ebenfalls für die Möglichkeit der rein saprophytischen Ernährung der Algen.

In den Nährlösungen mit organisch gebundenem Kohlenstoff und Stickstoff hatten sowohl die organischen Stoffe überhaupt als auch der Stickstoff abgenommen, ebenfalls ein Beweis für die Aufnahme durch die Pflanzen; denn in Nährlösungen von demselben Gehalt, aber ohne Pflanzen wurde unter sonst gleichen Verhältnissen keine solche Abnahme z. B. an Stickstoff beobachtet, wie folgende Zahlen zeigen:

Stickstoffgehalt in 1 l:

	Der ursprünglichen Lösung	Der ohne Pflanzen aufgestellten Lösung	Der gebrauchten Lösung
Reihe 3.	25,02 mg	19,18 mg	17,54 mg
- 4.	11,06 -	12,67 -	8,24 -
- 5.	12,60 -	12,36 -	8,87 -

Diese und andere bisherige Versuche mit höheren grünen Wasserpflanzen führen uns zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Pflanzen Elodea canadensis Rich., Potamogeton crispus L., Myriophyllum proserpinacoides Gill., Ceratophyllum demersum L. können ihren Stickstoffbedarf aus organischer Quelle (Asparagin oder Albumose oder aus beiden) decken. Dasselbe gilt mit höchster Wahrscheinlichkeit auch für Salvinia natans Willd. und Salvinia auriculata Aubl. (bei diesen konnte der Stickstoff nicht bestimmt werden). Dasselbe gilt ferner wahrscheinlich auch für die unten aufgeführten Pflanzen, welche ihren Kohlenstoffbedarf aus organischer Quelle zu decken vermögen.

Der Beweis, dass die erstgenannten Pflanzen die organischen Stickstoffverbindungen als solche aufgenommen haben, konnte nicht geliefert werden, so dass eine vorhergehende Spaltung des Moleküls und Aufnahme des Stickstoffes in Form von Ammoniak oder Salpetersäure nicht ausgeschlossen erscheint. Diese Annahme ist jedoch unwahrscheinlich, da die mit organischem Stickstoff, besonders mit Asparagin, genährten Pflanzen mehrfach nicht nur ihren absoluten, sondern auch ihren procentigen Stickstoffgehalt wesentlich erhöhten. Die absolute Vermehrung des Stickstoffs und überhaupt das Wachsthum der Pflanzen war in den Nährlösungen, welche den Stickstoff in organischer Verbindung enthielten, in den meisten Fällen das bei weitem beste.

2. Die Pflanzen Elodea canadensis Rich., Potamogeton crispus L., Myriophyllum proserpinacoides Gill., Myriophyllum prismatum, Ceratophyllum demersum L., Salvinia natans Willd., Salvinia auriculata Aubl., Azolla caroliniana Willd. können ihren Kohlenstoffbedarf in kohlensäurefreien Lösungen aus organischer Quelle decken; die Mehrzahl derselben bringt es zu einer bedeutenden

Vermehrung der Trockensubstanz. Für Lemna minor L. und Lemna polyrhiza L. ist der Besitz derselben Fähigkeit wahrscheinlich.

Eine Assimilation der etwa durch Zersetzung der organischen Stoffe gebildeten Kohlensäure kann zwar nicht als ausgeschlossen bezeichnet werden, ist aber unwahrscheinlich, da die Pflanzen, welche in den Kohlensäure enthaltenden Lösungen gezogen wurden, fast allgemein eine weit schlechtere Entwickelung nahmen. Das gute Gedeihen einiger Pflanzen im Leitungswasser beweist hiergegen nichts, da das Leitungswasser nicht zu vernachlässigende Mengen gelöster organischer Stoffe enthält.

3. Harnstoff scheint sich als Stickstoffquelle nicht zu eignen, wahrscheinlich wegen giftiger Nebenwirkung.

Auch in Lösungen von Glykokoll und humussaurem Kalium gelang es uns bis jetzt nicht, Ceratophyllum und Myriophyllum zum Wachsthum zu bringen.

Algen gedeihen auch in diesen Lösungen sehr gut.

4. Die in den organische Stoffe enthaltenden Lösungen gezogenen Pflanzen zeichneten sich meistens durch gutes Wachsthum vor den in rein anorganischen Lösungen gezogenen auffallend aus. Daraus ist zu schliessen, dass diese Pflanzen mit Vortheil organische Stoffe verarbeiten.

5. Da manche Pflanzen es in den rein anorganischen Lösungen nur zu einer kümmerlichen Entwickelung brachten oder sogar abstarben, erscheint die Vermuthung nicht unbegründet, dass diese Arten sich in hohem Grade an die halbsaprophytische Lebensweise angepasst haben.

Es werden daher auch die höheren grünen Wasserpflanzen bei der Selbstreinigung der Gewässer mitwirken. Die Versuche hierüber wie über die Frage der Selbstreinigung der Gewässer überhaupt werden fortgesetzt.

Mikroskopische Untersuchung gänzlich verkohlter vorgeschichtlicher Nahrungsmittel aus Tirol.

Von

Dr. Fritz Netolitzky,

Assistent an dem pharmakologischen Institute in Innsbruck.

Gelegentlich der Durchforschung einer Siedelung aus der La-Tène Zeit in der Nähe von Sanzeno (Gemeinde Cles in Süd-Tirol) stiess der Leiter der Ausgrabung, Herr Hofrath v. Wieser[1]), auf grössere Mengen verkohlten Getreides, von dem einige Proben aufbewahrt und mir zur Bestimmung übergeben wurden. Da die makroskopische Untersuchung keine völlige Sicherheit bot, ging ich mit dem Mikroskope an die Lösung der Frage.

---

[1]) Ueber die näheren Umstände des Fundes wird Prof. v. Wieser seinerzeit in der „Zeitschrift des Ferdinandeums für Tirol und Vorarlberg" ausführlich berichten.

I. Erste Getreideart.

A. Makroskopisches Verhalten: Die Früchte, die ihre ursprüngliche Gestalt so wohl bewahrt haben, dass sie auf den ersten Blick als Cerealien erkannt werden können, liegen ungeregelt in einer schwarzen, mürben und leicht zerreiblichen Masse eingebettet, in welcher man kleine, glänzende Gesteinssplitterchen unterscheidet. Löst man diese Umhüllung von den Körnern, so zeigen diese fast durchwegs eine glatte und glänzende Oberfläche, von der sich leicht undurchsichtige, schwarze Schuppen lösen lassen, am vollkommensten dort, wo mehrere Körner untereinander zusammenhängen. Hier gelingt es, selbst millimeterlange und -breite Blättchen zu erhalten, ja manchmal fällt sogar die Frucht wie aus zwei Schalen heraus, wobei letztere zuweilen am Grunde in Verbindung mit einander bleiben. Ausser diesen Früchten findet man, wenn auch seltener, noch andere verkohlte Gebilde in der Grundmasse eingelagert und zwar runde, ungefähr 1—2 mm im Durchmesser betragende Körner und ferner noch Bruchstücke solcher Schuppen, wie sie oben erwähnt wurden. Dagegen fehlen Grannenreste und Theile der Aehrenspindel vollständig.

Aus der ungeordneten Lage der Körner, dem Fehlen von Aehrenresten und dem eigenthümlichen Aussehen der Einbettungsmasse kann man schliessen, dass ausgedroschenes Getreide der Verkohlung unterlag und dass durch nachsickerndes Wasser die Zwischenräume allmählich mit Kohlenresten und Steinsplitterchen ausgefüllt wurden.

Die Grösse der Körner beträgt in der Länge 4,3—6,5 mm (durchschnittlich 5,5 mm), die grösste Breite 2,5—3,5 mm (meistens 3 mm); der Querschnitt der in Paraffin eingeschlossenen Frucht ist herzförmig mit tiefer Bauchfurche, die Rückenfläche ist stark gewölbt, der Keimling deutlich.

B. Mikroskopisches Verhalten: I. Die Spelzen. Ohne vorausgehende Behandlung sieht man unter dem Mikroskope schwarze, undurchsichtige Massen, die sich nach Zusatz von Kalilauge, Ammoniak u. s. w. nicht aufhellen. Um das Präparat zur Untersuchung geeignet zu machen, wurden die erwähnten Lamellen der Kornoberfläche entweder auf dem Platinbleche oder ohne Weiteres auf dem Objektträger verascht, mit Salzsäure behandelt und in Glycerin eingeschlossen[1]). Es war klar, dass es sich nur um Spelzenreste handeln konnte. In der That sieht man die verkieselten Langzellen der Oberhaut mit ihren welligen Wendungen und zwischen diese eingeschaltet in verschiedener Häufigkeit (stellenweise fehlen sie fast ganz) runde Kurzzellen, die durch unvollständige Verbrennung ihres organischen Inhaltes oft als schwarze Scheiben die Reihen der Langzellen unterbrechen.

Besonders der Zellinhalt ist in der Asche leicht zu finden, ja er bildet sogar einen ausgezeichneten Anhaltspunkt für die Bestimmung. Könnte man

[1]) Vergl. Dr. J. Hockauf: Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreich. Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker-Vereines 1898, Nr. 1—3 u. 14—19. Ferner: B. Schmid, Bau und Funktion der Grannen unserer Getreidearten, Botan. Centralbl. 76, Heft 1 u. ff.

die Zellwandung in Folge ihrer Farblosigkeit übersehen, so fielen die blassbräunlichen oder auch röthlich schimmernden Abgüsse des Zelllumens mit ihren feineren und gröberen Zacken als Ausdruck der Tüpfelung der Wand viel eher in die Augen. Die Oberhautzellen sind verhältnissmässig kurz (20—45 μ lang) bei einer Breite von 6,5—12 μ; doch kommen auch Zellen vor, die so breit als lang sind. Meist herrscht aber zwischen Länge und Breite das Verhältniss 3 : 1 bis 5 : 1 vor.

So weit erkennt man die Spelzenelemente sehr gut. Vom Hypoderm aber sieht man fast nichts und die anderen Zellen gehen ganz verloren, da ihre Asche in Salzsäure löslich ist. Zu ihrem Nachweise musste eine andere Untersuchungsart eingeschlagen werden, die einfach darin bestand, dass die Asche mit Weglassung der Säure gleich in Glycerin aufgenommen wurde. Zwar verlieren dadurch die Oberhautzellen an Deutlichkeit, dafür sieht man aber das Hypoderm überall und stellenweise auch das Gewebe der anderen Schichten. Bei der unten folgenden Untersuchung der Frucht führte diese Methode allein zum Ziele. Man hat dabei nur darauf zu achten, dass man keinen Druck auf die Asche ausübe und dass das Glycerin langsam zutrete, damit das zarte Skelett nicht so leicht zerstört werde. Auch empfiehlt es sich noch aus demselben Grunde, die Verbrennung nicht zu dünner Schnitte (die man leicht erhält, wenn man das zu untersuchende Korn in Paraffin einbettet) direkt auf dem Objektträger vorzunehmen; nur muss die Veraschung dann um so gründlicher erfolgen. Hiezu ist nun zu bemerken, dass sich unsere Getreidearten und Mehle (mit Ausnahme der Spelzen) beim einfachen Veraschen ganz anders verhalten, indem sie bekanntlich nur sehr wenig Asche liefern[1]) und dann nur bei Anwendung hoher Hitzegrade durch längere Zeit; in diesem Rückstand fand ich nur sehr selten irgend welche Zellgerippe. Die vorliegenden Körner und Spelzen verbrannten dagegen leicht und vollständig und lieferten eine grauweisse, die ursprüngliche Form ausgezeichnet wiedergebende Asche, welche durch dieses Verhalten die mikroskopische Untersuchung gut ermöglichte. Diese Formerhaltung erstreckt sich nicht nur auf die gröberen Antheile, sondern sie geht so weit, dass in den Kleberzellen der körnige Inhalt zu sehen ist, dass man die Querschnitte der Endospermzellen beobachten kann u. s. w.[2]) Freilich muss man

[1]) Dr. L. Wittmack: Anleitung zur Erkennung organ. u. unorgan. Beimengungen im Roggen- und Weizenmehl, Leipzig, Seite 28. Auch B. Schmid, a. a. O.

[2]) 16 grosse, wohlgereinigte Körner lieferten 0,04 g weisse Asche. Nun wiegen 16 Korn vom Speltweizen (frische Sommerfrucht) nach Dr. Werner (Die Sorten und der Anbau des Getreides) 0,725 g, nach Dr. Harz (Samenkunde) nur 0,557 g durchschnittlich. Auf den ersten Fall berechnet entspräche die gefundene Asche 5,5 %, auf den letzteren gar 7,18 %. Bei allen Weizenarten überhaupt beträgt aber der unverbrennbare Rückstand höchstens 2,5 %. Der höhere Gehalt von feuerfesten Bestandtheilen rührt bei unserer Frucht auf keinen Fall von Sand her, der etwa der Oberfläche der Körner anhaftet, sondern es handelt sich zweifellos um kleinste mineralische Bestandtheile, die von den verkohlten Zellwänden nach Art eines Filters aus dem durchsickernden Wasser aufgefangen wurden. Die gröberen Körper dagegen blieben ausserhalb dieses Kohlenfilters und bildeten die Einbettungsmasse.

sich an die anfangs ungewohnten Bilder gewöhnen, doch bald wird man mit ihnen vertrauter, wenn auch die an und für sich nicht gerade einfache Cerealien-Untersuchung begreiflicher Weise nicht leichter geworden ist.

Was nun die Hypodermfasern anbelangt, so erscheinen ihre Wände als parallele, knotige Bälkchen, die ein ziemlich weites Lumen (3—8 μ) einschliessen. Nicht selten finden sich in diesem ähnliche Ausgüsse wie bei den Langzellen der Oberhaut, nur sind sie bedeutend länger, spindelförmig mit spitzen Enden und viel zarter gezähnt als jene. Die Fasern selbst liegen in mehreren Schichten übereinander und sind schmaler als die Oberhautzellen, so dass in der Aufsicht meist zwei, stellenweise auch drei von ihnen einer Langzelle entsprechen.

Vom Schwammparenchym der Spelze, ebenso von der inneren Oberhaut sieht man nur undeutliche Reste; Spaltöffnungen konnten nicht aufgefunden werden, dagegen wurden einige Haare beobachtet.

II. Die Frucht. Sowohl im Flächenpräparate als auch im Querschnitte und im Pulver bildet die Aleuronschicht die am besten gekennzeichnete Lage. Sie ist überall einreihig, niemals doppelt, und grenzt sich gegen die anstossenden Schichten scharf und deutlich ab. In der Fläche gesehen sind die Zellen theils eirund, theils gerundet-vieleckig, kleiner (14—26 μ im grössten Durchmesser) als bei den jetzt gebauten bespelzten Weizenarten, wenn man bei letzteren die Maasse von den unveraschten Kleberzellen nimmt. So beträgt ihre Grösse in der Fläche bei Triticum Spelta 30—60 μ, bei T. monococcum 20—30 μ und endlich bei T. dicoccum 20—50 μ. Schabt man dagegen von den verkohlten Früchten dieser drei Arten die Oberfläche ab — auf andere Weise kann man sich kaum so leicht Vergleichsbilder schaffen —, so findet man, dass die Aleuronzellen nun ebenfalls wesentlich kleiner geworden sind, und dass ihr Durchmesser meistens ungefähr 20 μ beträgt. (Spelz 15—30 μ, Emmer 12—25 μ, Einkorn 10—20 μ.) Im Querschnitte sind sie bei dem fraglichen Korn meist tangential gestreckt (Länge 16—25 μ, Höhe 12—20 μ), derbwandig und durch den körnigen Inhalt gekennzeichnet.

Die Zellen der Frucht-Samenhaut sind bei Weitem nicht so deutlich erhalten, sind sehr zart und farblos. Am besten findet man sie durch höheres und tieferes Einstellen auf unvollständig verbrannten Stücken der Aleuronschicht und dort wo sich reichliche Haare befinden, also am oberen Pole der Frucht. Dabei hat man den deutlichen Eindruck, als ob auf die Fruchtoberhaut sogleich die Querzellen folgen würden, was auf ein Fehlen oder auf eine geringe Entwicklung der Mittelschicht deutet, eine Regel bei den bespelzten Weizenarten. Leider kann man an den Querzellen die für eine einwandfreie Bestimmung so wichtigen Einzelheiten nicht mit voller Sicherheit erkennen, da die Wände in der Asche alle ziemlich gleichförmig sind und eine Tüpfelung nicht zu erkennen ist. Sie sind 30—40 μ lang und 6—8 μ breit; in der Asche unserer heutigen Spelz-Arten gelang ihre Auffindung nur dann, wenn die losgelösten Schichten der Fruchthaut für sich allein auf dem Objektträger ver-

kohlt wurden. Dabei entstehen Bilder, die immerhin über die Grösse und Form der veränderten Zellen Aufschluss geben können. So schwankt dann ihre Länge ebenfalls zwischen 30 und 40 μ bei 6—8 μ Breite.

Die Haare bringt man am besten zur Ansicht, wenn man vom Korne den oberen Pol für sich allein verascht. Sie sind alle mässig verdickt, ihre Lichtung ist so weit oder weiter als die Wanddicke und der Fusstheil ist in die hier besser ausgeprägte Oberhaut deutlich eingekeilt. Oft kann man hier die runden Kreise an der Bruchstelle des Haares beobachten.

Das Endosperm erscheint auf den ersten Blick sehr derbwandig, doch findet man bald, dass diese Dicke durch eine Aschenschicht vorgetäuscht wird, die wahrscheinlich aus dem verbrannten Zellinhalte hervorgegangen ist. Sonst sieht man noch ab und zu in den Zellen und auch ausserhalb derselben in manchen Präparaten schwach gelbliche Gebilde, die gequollenen, einfachen Stärkekörnern sehr ähneln, oft aber auch ganz die Form von Sphärokrystallen besitzen. Eine befriedigende Deutung dieser Formen gelang nicht.

Nun noch einige Worte über die Einbettungsmasse. Sie besteht mikroskopisch zum grossen Theile aus durchsichtigen Sandkörnchen, ferner aus Spelzentheilen und öfters finden sich auch einzelne behöftgetüpfelte Gefässe, die durch Wasser aus der das Getreide deckenden Brandschicht herabgeschwemmt wurden.

Ergebniss der Untersuchung: Gerste ist wegen des Vorhandenseins der einreihigen Aleuronschicht ohne Weiteres auszuschliessen. Gegen Roggen spricht das Vorhandensein von Spelzen; es müssten sich sonst wenigstens noch Reste von Grannen und Bruchstücke der Aehrenspindel finden. Vor allem aber stimmt der Bau der Spelzen selbst nicht mit dem der Roggenspelzen überein, da letztere viel längere und schmalere Langzellen besitzen, die durch halbmondförmige Kurzzellen unterbrochen sind, und endlich sind die Aleuronzellen von Roggen meist radial und nicht, wie hier, tangential gestreckt. So bleibt nur noch der Weizen übrig, da man Hafer schon makroskopisch ohne Weiteres ausschliessen muss. Auch gegen Triticum vulgare spricht das Vorhandensein der Spelzen und das Fehlen der Aehrenspindel, die mangelhafte Entwicklung der Zellen zwischen Fruchtoberhaut und Querzellen und die weitlumigen, relativ dünnwandigen Haare.

Schwieriger gestaltet sich nun die Frage, welcher Art des Speltweizens das fragliche Getreide zuzusprechen ist. Da nun manchmal zwei Körner noch typisch mit einander zusammenhängen, entfällt von den drei Arten noch das Einkorn, zumal dessen Aleuronzellen in der Asche kleiner sind (10—20 μ) als die des untersuchten Kornes (14—26 μ). Verlässt man sich bei der Differenzial-Diagnose zwischen Triticum Spelta und Triticum dicoccum nur auf die Haare, so wird man sich aus dem Grunde für ersteres entscheiden, da bei diesem auch die unverbrannten grösseren Haare meist ein so weites oder noch weiteres Lumen besitzen als die Wanddicke beträgt, während beim Emmer die Lichtung meist schmaler ist als die Wand; doch kommen gerade hier sehr dünnwandige

Haare auch nicht selten vor. Aber auch makroskopisch stimmen die Körner mehr mit dem Spelt überein als mit dem Emmer. Es handelt sich also mit hoher Wahrscheinlichkeit um Triticum Spelta L. und zwar nach der Kleinheit der Körner zu urtheilen, um Sommerfrucht. Später fand ich ein kleines Stückchen der Querzellenschicht, das nur braun gefärbt und daher sehr gut zur mikroskopischen Untersuchung geeignet war; darnach waren Triticum dicoccum und monococcum ausgeschlossen und war Triticum Spelta sichergestellt.

II. Zweite Getreideart.

Die Untersuchung der anderen verkohlten Körner wurde in derselben Weise wie oben durchgeführt und bot betreffs Verbrennung und Asche ganz ähnliche Verhältnisse dar. Auch sie waren in einer Grundmasse eingebettet, theils ohne fremde Beimengungen, theils bildeten sie den schon erwähnten untergeordneten Bestandtheil des Speltweizens.

A. Makroskopisches Verhalten. Die eirunden, meist 1,5 mm langen und fast ebenso breiten, mässig flachgedrückten Körner sind an einer Stelle der Peripherie stark eingekerbt, so dass sie ungefähr nierenförmig erscheinen. Spelzen, Stengel und andere Reste der Stammpflanze scheinen vollständig zu fehlen. Der äussere Anblick spricht für eine Hirseart.

B. Mikroskopisches Verhalten. Zum leichteren Nachweise von Spelzen wurde die Asche zuerst mit Salzsäure behandelt, später wurden nur Glycerinpräparate untersucht. Die Langzellen sind meist 20—30 μ breit bei doppelter bis dreifacher Länge und haben ziemlich regelmässige Seitenlappen. Kurzzellen fehlen vollständig, ebenso Spaltöffnungen. Einer Oberhautzelle entsprechen meist zwei bis drei Hypodermfasern, die aber nur wenig verdickte Wandungen zeigen; Ausgüsse ihres Lumens sind nicht selten und ähneln denen des Speltes. Salzsäure löst mit Ausnahme der Langzellen und der Ausgüsse die ganze Asche. Auffallend ist noch der Umstand, das den meisten Früchten Spelzenreste fast gänzlich fehlen.

Anfänglich gelang der Nachweis der Aleuronzellen nicht, da sie in Folge ihrer dünnen Wandung leicht zerfielen. Später konnte bei einiger Vorsicht ihr Durchmesser in der Fläche mit 16—25 μ bestimmt werden. Dieselben Grössenverhältnisse zeigten auch die Kleberzellen von Panicum miliaceum in der Asche (10—25 μ), und da auch die Oberhaut der Spelze mit den gleichmässigeren Seitenlappen eher der Rispenhirse als der Kolbenhirse (Setaria panis Jessen) entspricht, entscheide ich mich trotz der relativen Kleinheit der Körner für Panicum miliaceum L.

III. Zwei sonstige Pflanzentheile.

Ausser den besprochenen Getreidearten wurden noch verkohlte Reste zweier Pflanzen gefunden. In dem ersten Falle handelt es sich um zwei Haselnüsse (Corylus Avellana L.), von denen das besser erhaltene Stück 15 mm lang und 11 mm breit ist, und zwar liegt der grösste Breitendurchmesser dem deutlich

gespitzten Scheitel näher, so dass dadurch die Frucht verkehrt-eiförmig wird. Die Schalendicke beträgt fast 1 mm. In der Asche fanden sich keine deutlichen Zellgerüste vor. Im anderen Falle glaubte ich anfangs die obere Hälfte einer Rosenfrucht vor mir zu haben, an der ich den Rest des Kelchblätteransatzes zu erblicken vermeinte. Eine ziemlich regelmässige Vertiefung mit steilen Wänden an der entgegengesetzten Seite konnte man für die Fruchthöhle halten. Das mikroskopische Bild bestätigte aber diese Vermuthung nicht, da Proben aus dem Inneren weder vor noch nach der Verbrennung Haare erkennen liessen. Abgekratzte Stückchen der Oberfläche zeigten in der Asche Skelette gerundeter vieleckiger Zellen. Durch Probeverkohlungen im Sande konnte schliesslich mit Sicherheit nachgewiesen werden, dass es sich nur um Theile einer Zwiebel (vielleicht Allium sativum) handeln konnte. Dadurch klärte sich der Wulst als Zwiebelkuchen auf; in der Vertiefung hatte die herausgefallene Achse ihren früheren Sitz und eine einzige kreisförmige Zwiebelschuppe bildete die „Fruchtwand".

Zur Bestimmung der Cellulose.

Bemerkungen zu der Arbeit von C. Beck: „Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose".

Von

Dr. G. Lebbin in Berlin.

C. Beck hat in seiner kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit[1]) über die Bestimmungsmethoden der Cellulose mein Rohfaserbestimmungsverfahren[2]) mit den Worten abgethan: „Das Lebbin'sche Verfahren hat weder einen wissenschaftlichen noch einen praktischen Werth".

Nachdem der Verfasser seine Einleitung vollständig meiner Arbeit entnommen hat, führt er (S. 159) die von mir aufgestellten Anforderungen an ein brauchbares Verfahren an. Er hat aber offenbar die verschiedenen Hinweise, die ich für die gesammte Ausführung gegeben habe, nicht hinreichend gewürdigt, sondern sich ausschliesslich an die zusammenfassende kurze „Beschreibung der Methode" gehalten, welche naturgemäss von Ausführungsbestimmungen frei ist. Andernfalls hätte er finden müssen, dass ich ein längeres Kochen ($^1/_2$ Stunde) zur Quellung der Stärke vorschreibe; die Kochzeit rechnet natürlich erst vom Beginn des Siedens, nicht vom Aufstellen auf die Flamme. Herr Beck hätte ferner finden können, dass ich zur Vermeidung des Schäumens einen sehr langsamen Zusatz verdünnten Ammoniaks empfehle. Dass beim Behandeln von Cerealien mit Wasserstoffsuperoxyd die Eiweissstoffe nicht vollständig entfernt werden, habe ich bereits selbst festgestellt und mitgetheilt. Diese Beobachtung von Beck ist also nicht neu; ebenso ist es selbstverständlich, dass

---

[1]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 158—164.

[2]) Arch. Hyg. 1897, 28, 212.

der Aschengehalt des Rückstandes bei einem Verfahren mit alkalischer Behandlung grösser ist, als bei anderen. C. Beck hat aber den Zweck meiner Arbeit anscheinend überhaupt missverstanden. Ich habe garnicht die Absicht gehabt, ein Verfahren anzugeben, wie man eine Cellulose darstellt, sondern lediglich: „einen in Zahlen ausdrückbaren Werth zu erhalten, welcher ein Urtheil über die Güte der vorliegenden Substanz erlaubt oder das schon anderweitig abstrahirte Votum weiter unterstützt“. Auch habe ich keinen Anspruch darauf erhoben, dieses kürzere Ziel endgiltig erreicht zu haben. Ich habe ausdrücklich erklärt, dass der Zweck meiner Arbeit sei, der wissenschaftlichen Welt ein wohl beachtenswerthes Princip mitzutheilen, zu dessen weiterem Ausbau ich die Fachgenossen eingeladen habe. In meiner Arbeit heisst es wörtlich: „Auch das hier mitgetheilte Verfahren macht keinen Anspruch die wichtige Cellulosefrage gelöst zu haben. Immerhin dürfte das neue Princip einen kleinen Fortschritt zu dem angestrebten Ziele bedeuten“.

So ganz übel ist die Verwendung des von mir zuerst in die Nahrungsmittelanalyse eingeführten Wasserstoffsuperoxydes doch wohl nicht[1]). Am Schlusse seiner Arbeit glaubt Beck selbst, das Verfahren an und für sich empfehlen zu können, wenn eine von ihm erfundene, übrigens vollständig überflüssige Abänderung angebracht wird, deren Erwähnung den sichern Schluss zulässt, dass Herr Beck nicht genügend gekocht hat; weiterhin hält Beck die Beschaffung von Wasserstoffsuperoxyd für ziemlich schwierig, was doch wohl heutigen Tages kaum mehr zutreffend sein dürfte. Sodann möchte ich auch noch darauf hinweisen, dass in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungsmitteln etc. Heft II, S. 23 und 27“ mein Verfahren zur Wegschaffung der Stärke, und darauf kommt es doch wesentlich an, als das beste bezeichnet wird.

Ich benutze die Gelegenheit, um folgende allgemeine Bemerkungen über mein Verfahren zu machen:

1. Zur Ausführung meines Verfahrens ist das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd des Handels sehr gut brauchbar. Die Concentration desselben braucht nicht so ängstlich berücksichtigt zu werden.
2. Für ein gutes Gelingen muss auf vollständige Quellung der Stärke vor der eigentlichen Behandlung geachtet werden; durch ein etwas längeres Sieden mit Wasser werden Fehlerquellen nicht herbeigeführt.
3. Es bleibt zu beachten, dass das Auswaschen des Rückstandes mit kochendem oder fast kochendem Wasser zu geschehen hat, da gewisse Bestandtheile sich beim Erkalten aus der Lösung abscheiden.
4. Für die feinen Mehle, bei denen die Rohfaserbestimmung nach anderen Methoden gerade die meisten Schwierigkeiten bietet, eignet sich das Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren ganz besonders gut.

[1]) Pharm. Ztg. 1897, **42**, No. 17.

Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Dr. G. Lebbin's.

Von

C. Beck in Jurjew (Dorpat).

Die Bemerkungen Dr. Lebbin's kann ich, im Grunde genommen, nicht einmal als eine Entgegnung auf meine Mittheilung im Heft 3 S. 158 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift auffassen, da die Behauptungen Dr. Lebbin's einer thatsächlichen Begründung, die doch hierbei unbedingt nothwendig gewesen wäre, vollständig entbehren.

Dr. Lebbin macht vor allen Dingen auf einige Einzelheiten seiner Arbeit aufmerksam, die mir entgangen sein sollen; ferner hebt er hervor, dass er nicht die Absicht gehabt habe, ein Verfahren anzugeben, wie man Cellulose darstellt, sondern nur, ein beachtenswerthes Princip mitzutheilen, welches er als einen kleinen Fortschritt zu dem angestrebten Ziele (der wichtigen Cellulose-Frage) betrachte. Von einem Missverstehen des Zweckes seiner Arbeit kann nicht die Rede sein, und habe ich die Rohfaserbestimmungen nie mit den Darstellungsverfahren von Cellulose verwechselt. Meine Untersuchungen bekräftigen vielmehr einerseits die Meinung Dr. Lebbin's, dass das von ihm quantitativ bestimmte Produkt zum grossen Theil nicht Cellulose ist, weswegen wir diesem Verfahren auch die Bedeutung für die Bestimmung der Cellulose zu wissenschaftlichen Zwecken absprechen müssen. Da aber die bei diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse aus den in meiner Arbeit angeführten Gründen nicht annähernd so befriedigend sind, wie die nach dem alten Verfahren von Henneberg erhaltenen, so ist andererseits das Princip und das darauf begründete Verfahren nicht als Fortschritt in der Rohfaserbestimmung anzusehen. Daher kann es das Henneberg'sche Verfahren nicht verdrängen und auch nicht zu einer praktischen Bedeutung gelangen.

Interessant ist es zu erfahren, wie Dr. Lebbin die Behauptung begründen will, dass die verschiedenen Hinweise, die er für die gesammte Ausführung gegeben habe, von mir nicht hinreichend gewürdigt seien und dass ich mich ausschliesslich an die zusammengefasste Beschreibung des Verfahrens gehalten habe. Anderenfalls, sagt Dr. Lebbin, hätte ich finden müssen, dass er „zur Quellung der Stärke ein $^1/_2$-stündiges Kochen vorschreibe", und dass er „zur Vermeidung des Schäumens einen sehr langsamen Zusatz verdünnten Ammoniaks empfehle". Die Haltlosigkeit dieser Worte wäre Dr. Lebbin selbst aufgefallen, wenn er meine Arbeit ebenso aufmerksam gelesen hätte, wie ich seine, und er hätte gleich auf Seite 159 die Stelle gefunden, wo es heisst: „Das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde gekocht, damit die Stärke vollständig quillt", und weiter unten: „hierzu sind während des Kochens 15 ccm 5 %-igen Ammoniaks in kleinen Portionen von etwa 1 ccm zuzugeben". Dieses steht im Uebrigen alles in der Beschreibung des Verfahrens; ausserdem wurde von mir die Ammoniakflüssigkeit, in Anbetracht der starken Schaumbildung und des Hinweises in der Lebbin'schen Arbeit nur tropfenweise zugesetzt. Auch die Erklärung, dass die Koch-

zeit erst vom Beginn des Siedens und nicht vom Aufstellen auf die Flamme an zu rechnen sei, finde ich wohl recht überflüssig. Indem Dr. Lebbin hiermit behauptet, dass wir zu kurze Zeit gekocht hätten, will er hieraus wohl die unbefriedigenden Ergebnisse ableiten. Da es ihm nicht möglich ist, in meiner Arbeit irgend einen Beweis für diese Behauptung zu finden, kommt Dr. Lebbin schliesslich zu dem „sicheren Schluss", dass ich nicht genügend gekocht hätte, nur weil ich eine, wie er sagt, „übrigens vollständig überflüssige" Abänderung angebracht hätte. Der Zweck des 4-stündigen Dämpfens bei 4 Atm. Druck, des Auskochens und Auswaschens des Rückstandes ist ja in der Arbeit auf Seite 160 angegeben, und ein ganz anderer, als das damit garnicht zu vergleichende $^1/_2$-stündige Kochen im offenen Becherglase.

Wenn eine wichtige Fehlerquelle des Lebbin'schen Verfahrens — das starke Schäumen — durch meine „vollständig überflüssige" Abänderung beseitigt ist und nur die zurückgebliebenen Zellwandungen mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak behandelt werden, sind die Resultate bedeutend befriedigender, was ja auch unsere Analysen zeigen, während Dr. Lebbin für das Gegentheil und für seine Behauptung keine analytischen Belege anführt. Dennoch ziehe ich auch dieser Abänderung das Henneberg'sche Verfahren vor, wie es ausdrücklich auf Seite 164 heisst, und glaube nicht, dieses Verfahren empfehlen zu können (siehe Seite 161), während Dr. Lebbin solches von mir behauptet.

Dr. Lebbin's erste Arbeit war mir von vornherein zur Genüge bekannt und alle Bedingungen wurden bei den Bestimmungen selbstverständlich so genau wie möglich eingehalten; somit sind alle seine jetzigen Erklärungen zum mindesten unnütz und bringen ebenso wie seine drei ersten Schlussbemerkungen nichts Neues, während die letzte in meiner Arbeit genügende Widerlegung findet. Zu meinem Bedauern muss ich auch hier wiederholen, dass trotz Beobachtung aller Hinweise Dr. Lebbin's es nicht möglich ist, die Bildung eines dichten Schaumes zu vermeiden, die das Unterbrechen des Kochens zur Folge hat und die gleichmässige Einwirkung der Flüssigkeit auf die zu untersuchende Substanz stört. Durch das Schäumen werden die auf Seite 164 meiner Abhandlung angeführten Manipulationen erforderlich, was höchstens nur die Zeit der Einwirkung verlängert, denn gerechnet wird natürlich nur die Zeit des Siedens. Daher passt der ungerechtfertigte Vorwurf, zu kurze Zeit gekocht zu haben, ebensowenig auf diesen Theil der Bestimmungen. Ausserdem sind ja die Ergebnisse Dr. Lebbin's, der doch wohl auch selbst seine Bedingungen eingehalten haben wird, oft noch viel unbefriedigender als die meinigen. Z. B. findet er (auf Seite 240) in seiner Rohfaser aus Roggenmehlkleie sogar 38,56 % Asche (!!) und 13,99 % Proteïn (!); an die furfurolgebenden Substanzen, die ja nach meinen Bestimmungen zu ca. 30 % in seiner Rohfaser vorhanden sind, hat Dr. Lebbin dabei noch gar nicht gedacht. Mithin wären in diesem Falle in seiner Rohfaser nur ca. 17,45 % Cellulose. Ferner hält Dr. Lebbin augenscheinlich meinen Hinweis auf die organischen Stickstoffverbindungen und die Asche für unnütz (von

den Pentosanen spricht er allerdings konsequent nicht). Damit kann ich nun auch nicht einverstanden sein, denn, soviel mir bekannt, sind vergleichende quantitative Bestimmungen der Beimengungen der Cellulose in der Rohfaser nach Lebbin in meiner Weise noch nicht ausgeführt worden, während solche Bestimmungen in Verbindung mit der Elementaranalyse für die Beurtheilung neuvorgeschlagener Verfahren unbedingt nöthig sind. Wie aus meinen Ergebnissen ersichtlich ist, waren diese Bestimmungen besonders am Platze bei der Beurtheilung des Lebbin'schen Verfahrens, denn sie zeigten in durchaus überzeugender Weise, dass die höheren Ziffern für den Rohfasergehalt bei diesem Verfahren zum grossen Theil auf Beimengungen von Pentosanen, Nukleïn und Asche beruhen und dass die Differenz zwischen den nach Lebbin und nach Henneberg gefundenen Ziffern zum grössten Theil nicht als bei letzterer Behandlung gelöste Cellulose zu betrachten ist, wie Dr. Lebbin wohl annimmt. Ich finde die Anforderungen, die Dr. Lebbin an ein brauchbares Verfahren zur Rohfaserbestimmung stellt, nicht genügend, denn derselbe lässt die Pentosane und Ligninsubstanzen ganz unberücksichtigt, und habe ich diese Anforderungen nicht als meine, sondern direkt als Dr. Lebbin's Worte angeführt, nur um zu zeigen, dass nicht einmal diese ganz durch das Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd erfüllt sind, was Dr. Lebbin allerdings behauptet.

Jetzt will ich noch auf die Schwierigkeit der Beschaffung des Wasserstoffsuperoxyds von 20% zu sprechen kommen, die auch von Dr. Lebbin in Abrede gestellt wird. „Dieses 20%-ige Wasserstoffsuperoxyd ist das gewöhnliche des Handels“, sagt Dr. Lebbin. Hier aber dürfte wohl ein Irrthum vorliegen, denn das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd des Handels enthält nur 3%; 20%-iges aber war in Russland nicht zu haben, und erhielt ich auch von mehreren Droguisten Deutschlands, ja selbst von Fabriken wie Kahlbaum und Schering, abschlägige Antworten. Schliesslich bekam ich von der Firma Gehe & Co. in Dresden 10%-iges Wasserstoffsuperoxyd, das ich dann selbst noch koncentrirt habe. Daher bedauere ich, dass Dr. Lebbin weder in seiner Arbeit noch jetzt in den Bemerkungen die Bezugsquelle angiebt, denn damit würde er vielleicht manchem Analytiker noch einen Dienst erweisen, der es vorzieht, nach seiner Methode die Rohfaser zu bestimmen. Ich aber kann auf Grund meiner Untersuchungen das Lebbin'sche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser nach wie vor nicht empfehlen.

Referate.

Forense Chemie.

R. Kobert: Ueber das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Thiere. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 82—83.

Verf. berichtigt einige Ausführungen von S. Fränkel (Pharm. Post 1899, **32**, 659), bezüglich seiner Anschauungen betreffs eines Zusammenhanges der chemischen Konstitution bezw. Umwandlung der Arzneimittel und Gifte und deren Wirkung auf

den Organismus. Von den Einzelheiten dieser Erörterungen, auf die hier verwiesen sei, ist die hervorragende Bedeutung der Leber bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu erwähnen, die Verf. ihr auf Grund seiner Erfahrungen, die von anderer Seite bestätigt wurden, zuschreibt. Entleert man z. B. das Blutgefässsystem eines mit Strychnin in gerade tödtlicher Dosis vergifteten Thieres wenige Minuten vor dem Verenden, so findet man in Harn und Blut zusammen 50—75 % des Giftes unverändert vor. Der Rest findet sich zum Theil im Gehirn und Rückenmark und zum Theil in der Leber; ganz geringe Mengen werden auch von Milz und Nieren zurückgehalten. Die Leber fängt das Strychnin, wie auch sehr viele andere Gifte ab, um den Organismus vor einer plötzlichen Ueberschwemmung damit zu bewahren. Beim Auskochen mit angesäuertem Alkohol erhält man aus ihr unverändertes Strychnin; in der gleichen Weise lässt sich aus Gehirn und Rückenmark unverändertes Strychnin wiedergewinnen. Für Atropin liegen die Verhältnisse ähnlich. Von Morphin wird ein Theil im Organismus gepaart, doch lässt sich aus dem gepaarten Morphin leicht wieder reines Morphin abspalten. Oxalsäure lässt sich aus den Organen des vergifteten Thieres meist quantitativ als solche wiedergewinnen. *C. Mai.*

E. Ludwig: Erfahrungen aus der gerichtlich-chemischen Praxis. — Oesterreich. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 634—636.

Die Frage, ob bei der Untersuchung von exhumirten, lange begraben gewesenen Leichentheilen nach Vergiftung mit einem Metallgift dessen Nachweis gelingen kann, ist im Allgemeinen zu bejahen. Bei der Exhumirung von Leichen zum Zwecke gerichtlich-chemischer Untersuchung ist das volle Augenmerk auf alle Umstände zu richten, wodurch das Ergebniss der Untersuchung bezw. dessen Deutung beeinträchtigt werden kann. Der Gerichtschemiker, der die Untersuchung vornehmen soll, sollte bei der Exhumirung zugegen sein; er wird auf viele Dinge aufmerksam machen, die Anderen entgehen. Vor Allem ist es nöthig, die neben den Leichenresten im Sarge befindlichen Gegenstände und deren chemische Beschaffenheit in Betracht zu ziehen. Die Leichen werden oft mit Kleidungsstücken u. dergl. aus gefärbten Geweben versehen; in den Särgen finden sich häufig Kreuze und andere Metallgegenstände, künstliche Blumen u. s. w., aus denen giftige Metallverbindungen nach dem Tode in die verwesenden Leichen übergehen können. Würde die Herkunft solcher Metallverbindungen nicht richtig erkannt, so könnte ihr Nachweis in den betr. Leichentheilen zu verhängnissvollen falschen Schlüssen führen, wofür Verf. ein drastisches Beispiel anführt. In Friedhoferde sind wiederholt kleine Mengen von Metallgiften, insbesondere Arsen, nachgewiesen worden, und der Uebergang solcher Gifte aus der Erde in die darin begrabenen Leichen ist nicht ausgeschlossen. Daher wird man, wenn der Arsengehalt einer Friedhoferde in Betracht kommt, sich nicht mit dessen Nachweis allein begnügen dürfen; es ist vielmehr zu untersuchen, ob aus solcher Erde durch Wasser, kohlensäure- oder ammoniakhaltiges Wasser Arsen aufgenommen wird. Die arsenhaltigen Friedhoferden, die Verf. untersuchte, gaben an diese Lösungsmittel keine Spur Arsen ab.

Bezüglich der organischen Gifte hat es sich erwiesen, dass manche davon in verwesenden Leichen sich ziemlich lange erhalten. E. Zillner konnte in Leichentheilen eines Mannes, der mit Cyankalium vergiftet war, vier Monate nach dem Tode beträchtliche Mengen von Blausäure nach der gebräuchlichen Methode abscheiden. Hancke hat Strychnin in vergifteten Thieren nach einem Jahre und nach noch längerer Zeit nachweisen können. In der Leiche eines mit Belladonna-Wurzel vergifteten

Mannes, die neun Monate nach der Beerdigung exhumirt wurde, konnten Verf. und J. Mauthner Atropin erkennen. Ungünstiger gestaltet sich der Nachweis von Phosphor, besonders dann, wenn der Tod erst mehrere Tage nach der Vergiftung eintrat, weil der Phosphor aus dem Organismus völlig ausgeschieden oder bis zu Phosphorsäure oxydirt sein kann. Bisweilen findet sich noch in dem Inhalt der untersten Darmpartien unveränderter Phosphor. Die Prüfung auf phosphorige Säure hat nur selten ein positives Ergebniss, da die verwendeten Phosphormengen in der Regel gering sind und die kleine Menge der daraus entstandenen phosphorigen Säure wegen ihrer leichten Löslichkeit sich im Organismus weit vertheilt. Die Thatsache, dass der Phosphor von Zündholzköpfen, die bei Phosphorvergiftungen hauptsächlich in Betracht kommen, häufig Arsen enthält, lässt sich unter Umständen verwerthen, da die geringsten Arsenspuren in der Leber zurückgehalten werden, während Phosphor und daraus entstandene phosphorige Säure schon längst vom Körper ausgeschieden sind.

Bezüglich der Ptomaïne ist Verf. der Ansicht, dass diese dem Gerichtschemiker wohl recht oft Schwierigkeiten bieten können, dass letztere aber doch nicht der Art sind, dass durch sie der Nachweis von Pflanzengiften in Leichentheilen unmöglich gemacht würde. Mit Ausnahme des Muskarins vielleicht ist bis jetzt aus Leichentheilen in den verschiedenen Graden der Zersetzung noch kein durch letztere entstandener Körper nachgewiesen worden, der in allen physikalischen Eigenschaften, chemischen Reaktionen und physiologischen Wirkungen mit einem der bekannten Alkaloïde übereinstimmt. *C. Mai.*

R. Abel und P. Buttenberg: Ueber die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. — Zeitschr. Hyg. 1899, **32**, 449—490.

Ein Pilz, der zum biologischen Arsennachweis dienen soll, muss ein schnelles Wachsthum besitzen und auf allen Nährböden gedeihen, er darf neben dem charakteristischen Knoblauchgeruch keine anderen Riechstoffe erzeugen und muss befähigt sein, einerseits in Gegenwart grosser Arsenmengen zu gedeihen, andererseits aber selbst geringe Arsenmengen anzeigen, ausserdem muss er seine specifische Wirkung gegen das elementare Arsen, wie gegen alle Arsenverbindungen entfalten. Diesen Anforderungen entspricht am besten das schon von Gosio (Diese Zeitschrift 1898, **1**, 688 und 1899, **2**, 506) empfohlene Penicillium brevicaule, dessen Kulturen sich mindestens ein Jahr lebensfähig erhalten. Ausserdem kommen noch in Betracht ein Aspergillus glaucus, virescens und niger, sowie eine Art des Mucor mucedo. Ferner nach Gosio noch Aspergillus virens, Mucor racemosus, Sterigmatocystis ochracea und Cephalothecium rosaceum.

Die Verff. geben folgendes Verfahren für den Arsennachweis an: Das zu prüfende Material wird fein gepulvert, zerschnitten oder als Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben gebracht und mit mässig fein zerkrümeltem, von der Kruste befreitem einige Tage altem Graubrot aus etwa 75 % grobem Weizenmehl und 25 % Roggenmehl versetzt und zwar derart, dass bei festen Körpern etwa die doppelte Brotmenge und bei Flüssigkeiten soviel davon hinzukommt, dass noch einige Gramm Brot trocken bleiben. Bei Substanzen, bei denen eine schädliche Wirkung auf das Pilzwachsthum anzunehmen ist, müssen besonders reichliche Brotmengen zugesetzt werden; feste Substanzen sind mit Wasser anzufeuchten. Nach Verschluss mit einem Wattebausch wird der Kolben 10—30 Minuten bei 1—1½ Atmosphären Druck, oder entsprechend längere Zeit im Dampftopf sterilisirt. Nach dem Abkühlen wird eine mit sporen-

reicher Pilzkultur bewachsene Kartoffelscheibe in sterilem Wasser zerdrückt, die Aufschwemmung über das Brot gegossen, der Kolben mit Watte und Gummikappe verschlossen und neben einem Kontrolversuch mit reinem Brot bei 37° in den Brutschrank gesetzt, oder im Zimmer bei zerstreutem Tageslicht stehen gelassen. Nach 24—72 Stunden ist der Pilz üppig entwickelt und bei Gegenwart von Arsen Knoblauchgeruch bemerkbar, und zwar gelingt der Nachweis von 0,00001, häufig sogar noch von 0,000001 g As_2O_3. Auripigment, Realgar, Schweinfurter und Scheele'sches Grün, sowie metallisches Arsen hindern selbst in unbegrenzten Mengen das Pilzwachsthum nicht. Mit Antimon-, Wismuth- und Phosphorverbindungen u. s. w. erzeugt Penicillium brevicaule keinen Knoblauchgeruch. Starke Säuren müssen vor Anstellung des Versuches mit Calciumkarbonat, das im Ueberschuss sein darf, neutralisirt werden; ebenso Laugen u. s. w. durch Säuren, und zwar am besten organische. Bei Gegenwart von antiseptisch wirkenden Körpern, wie z. B. Phenolen u. dergl., ist das Verfahren nicht gut brauchbar, besonders eignet es sich dagegen zur Untersuchung von Häuten, Papier, Gespinnsten, Haaren, Wolle, Schrotkörnern, Wandtafelkreide, Farben, Nahrungs- und Genussmitteln, Mineralwässern u. s. w. sowie auch von Leichentheilen. In Fäulniss übergegangener Magensaft lässt sich ebenso gut untersuchen wie frischer, da durch das Sterilisiren der Fäulnissgeruch beseitigt wird. Die Säure bei Magensäften ist gleichfalls abzustumpfen.

Die Natur der durch das Penicillium brevicaule entwickelten Arsengase ist noch nicht festgestellt. Zum kleineren Theil bestehen sie wohl aus Arsenwasserstoff, während der grössere Theil der Gruppe der Arsine angehören dürfte.

Die Vortheile der biologischen Methode des Arsennachweises, nämlich ihre fast universelle Anwendbarkeit, ihre bequeme Ausführbarkeit, die Haltbarkeit des lebenden Reagenses, die Empfindlichkeit der Reaktion, die Möglichkeit an Kulturen, die nur 0,0001 g arsenige Säure enthalten, noch wochenlang die Geruchsbildung demonstriren zu können, sowie die Möglichkeit, gleichzeitig eine grosse Anzahl von Proben untersuchen zu können, machen ihre Benutzung für die verschiedensten Zwecke empfehlenswerth. Ein Nachtheil des Verfahrens ist lediglich der Umstand, dass der Arsennachweis dabei nicht auch quantitativ geführt werden kann. *C. Mai.*

A. Gautier: Nachweis und Bestimmung sehr geringer Mengen von Arsen in Organen. — Compt. rend. 1899, **129**, 936—938.

Da bei der Zerstörung organischer Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Verflüchtigung geringer Arsenmengen nicht ausgeschlossen erscheint, schlägt Verf. folgendes Zerstörungsverfahren vor: 100 g der organischen Substanz werden mit 30—60 g Salpetersäure und 1 g Schwefelsäure in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis sich die anfangs flüssige Masse zu verdicken beginnt. Man nimmt dann die Schale vom Feuer, setzt 8—10 g Schwefelsäure zu, erhitzt wieder ziemlich stark, entfernt abermals vom Feuer, setzt Salpetersäure in kleinen Mengen zu und fährt mit dem Erhitzen bis fast zum Siedepunkt der Schwefelsäure solange fort, bis der Schaleninhalt eine bei dieser Temperatur fast unverkohlbare braune Flüssigkeit bildet. Dann wird der Rest der Salpetersäure verjagt, noch etwas Schwefelsäure zugesetzt, die braune Flüssigkeit in 600—700 ccm Wasser gespült, filtrirt und nach Zusatz von 1—2 ccm einer Lösung von schwefliger Säure mehrere Stunden lang in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stunden wird das mit Schwefel zusammen ausgefällte Schwefelarsen abfiltrirt und das Filter nach dem Auswaschen 30—40 Mi-

nuten mit verdünntem Ammoniak bei 40—50° digerirt. Das ammoniakalische Filtrat wird zur Trockene verdampft, der Rückstand bis zur Entfärbung mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, letztere verjagt und die Flüssigkeit nach Verdünnung mit Wasser im Marsh'schen Apparat geprüft. *C. Mai.*

Rupp: Bemerkungen zu dem Scheerer'schen Phosphornachweis. — Südd. Apoth.-Ztg. 1900, **40**, 81—82.

Verf. hat festgestellt, dass der von Hager (Pharm. Centrh. 1879, **20**, 353) zuerst und neuerdings wieder empfohlene Zusatz von Bleiessig zur Bindung von Schwefelwasserstoff bei Ausführung des Phosphornachweises nach Scheerer (Ann. Chem. u. Pharm. 1859, **112**, 216) mittels eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens die Empfindlichkeit der Reaktion ausserordentlich herabdrückt. Einige unter Wasser liegende Phosphorzündhölzer brachten z. B. auf einem darüberhängenden Silbernitratpapier innerhalb drei Stunden eine intensive Braunfärbung hervor, während bei einem analogen Versuche mit Bleiessigzusatz erst nach achtzehnstündiger Einwirkung eine Bräunung des Papierstreifens eintrat. Es erklärt sich dies dadurch, dass es weniger die Dämpfe freien Phosphors sind, die die Schwärzung des Silberpapiers bewirken, als vielmehr die niederen Oxydationsstufen des Phosphors, die bei dem Bleiessigzusatz als unlösliche Bleisalze niedergeschlagen werden und so dem Nachweis entgehen.

Als geeignetes Ersatzmittel für Bleiessig erwies sich eine schwefelsauere Lösung von 1 bis 3 g Kadmiumsulfat, die, einer Versuchsmasse zugesetzt, jede Schwefelwasserstoffentwickelung aufhob, ohne die Phosphorreaktion im geringsten zu stören. Mit gleich gutem Erfolge kann auch eine wässerige Anreibung von arseniger Säure benutzt werden. Bei Ausführung der Reaktion muss die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse in einem geräumigen Kolben auf das Silberpapier einwirken, sodass eine reichliche Menge von Luftsauerstoff zur Verfügung steht. *C. Mai.*

L. Reed: Bestimmung von Phosphor. — Schweiz. Woch. Chem. Pharm. 1899, **37**, 467—468.

Das Verfahren, das sich nur zur Bestimmung grösserer Phosphormengen eignet, beruht auf der Entfärbung einer Brom-Schwefelkohlenstofflösung durch Phosphor, sobald von letzterem soviel vorhanden ist, um Phosphortribromid zu bilden. Man löst z. B. einerseits 5 bis 10 g Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, andererseits eine bestimmte Menge Phosphor in 20 ccm Schwefelkohlenstoff. Aus Mehl, Zucker und Wasser bereitet man eine Paste, von der man 1 g mit 5 ccm absolutem Alkohol und der Schwefelkohlenstoff-Phosphorlösung in einer verschlossenen Flasche versetzt und so lange tropfenweise von der Bromlösung aus einer Bürette zulaufen lässt, bis die gelbe Farbe der Mischung einige Minuten bestehen bleibt. Man erfährt auf diese Weise den Titer der Bromlösung, die dann zur Bestimmung unbekannter Phosphormengen in Pasten u. dergl. benutzt werden kann. *C. Mai.*

H. Beckurts: Zum Nachweise von Blausäure und giftigen Cyaniden bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 109—110.

Zum Nachweise von Blausäure und löslichen Cynaniden neben Ferro- und Ferricyaniden bedient man sich in der Regel des Verfahrens von Jacquemin durch Destillation im Kohlensäurestrom unter Zusatz von Natriumbikarbonat. G. Gigli hat kürzlich (Chem. Ztg. 1898, **22**, 775) behauptet, dass das Verfahren nicht anwendbar sei,

da auch aus Ferrocyaniden dabei Cyanwasserstoff freigemacht würde. Verf. hat in Gemeinschaft mit W. Lehrmann diese Angaben näher untersucht und gefunden, dass aus einer 1%-igen wässerigen Ferrocyankaliumlösung, die mit 1 g Natriumbikarbonat versetzt war, beim Sieden im Kohlensäurestrom kein Cyanwasserstoff ins Destillat übergeht; bei einer 2%-igen Lösung konnten dagegen Spuren Blausäure im Destillat nachgewiesen werden, und bei einer 5%-igen Lösung enthielt das Destillat wesentliche Mengen davon. Die Abspaltbarkeit von Cyanwasserstoff aus Ferrocyankalium durch Kohlensäure ist demnach von der Stärke der Lösung abhängig; sie ist aber auch abhängig von der Temperatur, indem unter 60° auch bei 5%-igen Ferrocyankaliumlösungen nach mehr als zweistündiger Destillation im Destillat keine Blausäure nachweisbar war. Das Verfahren von Jacquemin ist demnach sehr wohl verwendbar, nur darf die Temperatur 60° bei der Destillation nicht übersteigen. *C. Mai.*

H. M. Gordin: Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloïde unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zu bestimmen. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 2871—2876.

Beim Ausfällen einer Alkaloïdlösung in Gegenwart freier Säure mit einem neutralen Fällungsmittel, wie Jodjodkalium oder Kaliumquecksilberjodid geht eine der Alkaloïdmenge äquivalente Menge Säure mit in den Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei vielen Alkaloïden nur bezüglich des Jod- bezw. Quecksilberjodidgehaltes schwankt, während die Säuremenge stets die gleiche ist. Löst man z. B. ein Alkaloïd in einer bestimmten Menge überschüssiger Normalsalzsäure, fällt es durch eins der genannten Fällungsmittel aus und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, so enthält jeder aliquote Theil des Filtrates einen solchen aliquoten Theil der gesammten freien Säure, als nach Abzug der zur Neutralisation des Alkaloïdes nöthigen Menge von der Gesammtmenge der angewandten Säure übrig bleibt und die mit voller Schärfe unter Anwendung von Phenolphtaleïn zurücktitrirt werden kann. Wenn auch die Fällung der Alkaloïde durch die genannten Reagentien keine absolute ist, so ist sie doch für alle praktischen Fälle genügend. Um zu entscheiden, welches von beiden Reagentien ein zu bestimmendes Alkaloïd am vollständigsten ausfällt, stellt man sich eine sehr verdünnte angesäuerte Lösung des betreffenden Alkaloïdes dar, theilt sie in zwei Theile, versetzt den einen Theil mit überschüssiger Jodjodkaliumlösung, den zweiten mit Kaliumquecksilberjodidlösung, filtrirt und prüft die Filtrate mit dem entgegengesetzten Fällungsmittel als zur Fällung benutzt wurde. Bei gleicher Empfindlichkeit ist das Kaliumquecksilberjodid vorzuziehen, da sich die damit erzeugten Niederschläge rascher absetzen. Als Titerflüssigkeiten dienen $^1/_{20}$ N.-Salzsäure und Kalilauge. Eine annähernd $^1/_{20}$ N.-Salzsäure wird gegen verdünnte Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn so eingestellt, dass beide einander äquivalent sind. Nun wägt man ca. 0,2 g reinen, bei 120° entwässerten Morphins in eine Messflasche von 100 ccm, setzt 30 ccm der Salzsäure zu und versetzt die Lösung allmählich in kleinen Mengen, unter Schütteln nach jedesmaligem Zusatz mit soviel Jodjodkaliumlösung (10 g Jod, 15 g Jodkalium im Liter), bis letztere keine Vermehrung des Niederschlages mehr hervorruft und die darüber stehende Flüssigkeit dunkelroth erscheint. Dann wird auf 100 ccm verdünnt und die Flasche mit aufgesetztem Stopfen solange geschüttelt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar und roth ist. Man filtrirt dann, entfärbt 50 ccm des Filtrates mit einigen Tropfen 10%-iger Thiosulfatlösung und titrirt nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit der einge-

stellten Kalilauge. Daraus ergiebt sich, wieviel Morphin durch 1 ccm der Säure neutralisirt wird, und durch Vergleichen des Molekulargewichtes des Morphins mit denjenigen der Alkaloïde, die man bestimmen will, können die Mengen dieser Alkaloïde, die 1 ccm Säure entsprechen, berechnet werden. Zur Bestimmung eines dieser Alkaloïde löst man es in 30 ccm der Säure, verfährt wie oben, und findet dadurch die Anzahl ccm der Säure, die das Alkaloïd verbraucht hat. Durch Multiplikation mit dem wie oben ermittelten Faktor ergiebt sich dann die Menge des zu bestimmenden Alkaloïdes.

Wendet man zur Fällung Kaliumquecksilberjodidlösung an, so ist das Verfahren genau das gleiche, nur braucht man die abfiltrirten 50 ccm nicht mit Thiosulfat zu entfärben.

Es wurden folgende Werthe festgestellt durch direkte Einstellung: 1 ccm Säure = 0,0137 Morphin (wasserfrei). Daraus ergeben sich folgende Faktoren: 1 ccm Säure = 0,0184 Hydrastin, 0.0160 Strychnin, 0,0102 Koffeïn (krystallisirt), 0,0139 Atropin, 0,0146 Kokaïn.

Bei Bestimmung von Koffeïn sind 50 ccm Säure anzuwenden, sonst immer 30. Berberin und Kolchicin lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen.

Das Kolchicin lässt sich am besten durch Verseifen mit überschüssiger, eingestellter Kalilauge und Zurücktitriren mit Säure leicht und genau bestimmen. *C. Mai.*

P. van der Wielen: Theoretische Bemerkungen zur Anleitung der quantitativen Bestimmung von Alkaloïden. — Nederl. Tijdschr. Pharm. Chem. en Toxicol. 1899, 11, 199—209 und 234—346.

Die Alkaloïde finden sich in den Pflanzen nicht in freiem Zustande, sondern meist als unlösliche Salze organischer Säuren; sie müssen zum Ausziehen daher entweder durch Alkalien freigemacht oder in lösliche Salze übergeführt werden. Da sie häufig in der Zelle selbst abgelagert sind, müssen die Zellen durch möglichst feines Pulvern der auszuziehenden Pflanzentheile soviel wie möglich zerstört werden. Die alkalischen Massen werden am zweckmässigsten mit Alkohol ausgezogen und zwar in der Wärme, unter der Voraussetzung, dass es sich um Alkaloïde handelt, die durch die Wärme nicht zersetzt werden. Die festen unlöslichen Bestandtheile sind nicht ohne Einfluss auf die Ergebnisse der Alkaloïdbestimmungen; ebenso können Fehler entstehen bei der Anwendung von Reinigungsmethoden, die mit Fällungen verbunden sind, da die Niederschläge stets Alkaloïde zurückhalten. Letztere sind hierbei am besten durch Ausschütteln mit Aether aus den einen Niederschlag enthaltenden Flüssigkeiten zu entfernen. Ueberschuss von Alkali zu den auszuschüttelnden Lösungen begünstigt den Uebergang der Alkaloïde in die Ausschüttelungsflüssigkeit, indem dadurch ihre elektrolytische Dissociation vermindert und ihre Löslichkeit in Aether u. s. w. erhöht wird. Je geringer der Alkaloïdgehalt einer wässerigen Lösung ist, um so unvollständiger ist die Ausschüttelung, und umgekehrt. Zum Titriren der Alkaloïde sollten $^1/_{10}$ N.-Lösungen verwendet werden und hängen die Ergebnisse im Wesentlichen von der Benutzung eines richtigen Indikators ab. *C. Mai.*

K. Heuberger: Zur Aufklärung der Aloë-Reaktionen. — Schweiz. Woch. Chem. Pharm. 1899, 37, 506—512.

Da in der Litteratur eine ganze Reihe von Reaktionen zum Nachweis von Aloë angeführt sind, versuchte Verf. festzustellen: 1. Mit welchen Sorten diese Reaktionen eintreten. 2. Welche Körper die Reaktion bedingen. 3. Ob überhaupt eine Reaktion

auf alle Aloësorten anwendbar ist. Es wurden vergleichenden Untersuchungen unterworfen die Reaktionen von Borntraeger (Zeitschr. anal. Chem. 1880, **29**, 165), Klunge (Schweiz. Woch. Chem. Pharm. 1882, **20**, 497 und 1883, **21**, 2), Stoeder (Nederl. Tijdschr. Farm. Chem. en Toxicol. 1899, **11**, 33), Histed (Arch. Pharm. 1872, **210**, 15), Schonteten (Helfenb. Ann. 1886—95, 8), H. Meyer (Arch. exp. Path. u. Pharm. 1891, **28**, 188), Kremel (Helfenb. Ann. 1886—95, 8) und Léger (Compt. rend. 1899, **128**, 1401). Verf. kommt dabei zu dem Schlusse, dass es eine allen Aloësorten zukommende Reaktion nicht giebt. Es beruht dies darauf, dass das Nataloïn eine von den übrigen Aloïnen abweichende Zusammensetzung hat, z. B. weder Oxymethylanthrachinon abspaltet, noch Chrysaminsäure liefert. Am besten erlauben die Klunge'schen Halogenid- und Cyanreaktionen eine Unterscheidung der Aloësorten. Auch die Borntraeger'sche Reaktion lässt, besonders bei Anwendung von Aether, die im Handel befindlichen Aloësorten unterscheiden. Vgl. dazu Tschirch (Arch. Pharm. 1898, **236**, 203 und Pharm. Ztg. 1899, **44**, 683). *C. Mai.*

E. Schaer: Ueber die Natur der Klunge'schen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 42—48.

Verf. hat festgestellt, dass dieselben löslichen Salze, die bei der Guajak-Kupferreaktion die gleiche Blaufärbung veranlassen wie Cyanwasserstoff und Cyanide, auch in einer kupfersalzhaltigen Aloïnlösung die charakteristische amethystfarbene bis kirschrothe Färbung hervorrufen; es sind dies die Ferrocyanide, Sulfocyanide und Nitroprusside, die, auch nur in kleinen Mengen zu der kupferhaltigen Aloïnlösung zugesetzt, dieselbe Färbung entstehen lassen, wie die Haloïdsalze, Cyanwasserstoff oder mit Essigsäure versetzte Cyankaliumlösung. Ein Unterschied besteht darin, dass Guajaklösungen durch starke Kupferlösung für sich allein schon gebläut werden, während letztere eine Aloë- oder Aloïnlösung nicht für sich allein roth zu färben vermag; es entsteht dabei vielmehr nur eine gelbe ins Grünliche ziehende Färbung, sodass anzunehmen ist, dass die Kupfersalze der Aloïnlösung gegenüber bei Gegenwart von Cyanverbindungen eine andere bezw. oxydirende Wirkung äussern als ohne die letzteren. Dass aber in gleicher Weise, wie bei den verschiedenen Guajak-Kupferreaktionen auch bei den Klunge'schen Aloëreaktionen mit Kupfersulfat und Haloïdsalz oder Cyanwasserstoff die auftretende intensive Färbung als ein Oxydationsvorgang, durch Sauerstoffanlagerung an das Aloïn entstehend, zu betrachten ist, darf angenommen werden. Die gleichen Färbungen der Aloïnlösungen lassen sich auch durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, wenn gleichzeitig ozonübertragende Substanzen, wie Platinmohr, Blutfarbstoff oder gewisse pflanzliche Enzyme zugegen sind. *C. Mai.*

Russwurm: Ueber den Nachweis von Aloë in Salben. — Pharm. Centrh. 1900, **41**, 31—32.

Die heisse wässerige Ausschüttelung einer aloëhaltigen fetten Salbe ergab die Reaktionen von Klunge und Cripps-Dymond sehr deutlich, während die Borntraeger'sche Reaktion völlig ausblieb; wurde dagegen die mit Wasser ausgeschüttelte Salbe mit warmem Alkohol behandelt, so zeigte der Rückstand des alkoholischen Auszuges auch die Borntraeger'sche Reaktion. Es geht daraus hervor, dass das Fett in diesem Falle die Stelle von Aether oder Benzin vertritt, die ebenfalls einer wässerigen Aloëlösung den die Borntraeger'sche Reaktion gebenden Farbstoff entziehen, bezw. an Wasser nicht abgeben. *C. Mai.*

P. F. Trowbridge: Ueber das Verhalten des Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 622—625.

Verf. beschreibt Verbindungen des Strychnins mit Jodoform und Chloroform, von denen letztere durch Erhitzen einer Lösung von Strychnin in Chloroform auf 120 bis 150° entsteht. E. Schmidt bemerkt hierzu, dass das Chloroform nicht ohne Weiteres als ein indifferentes Lösungsmittel für Alkaloïde zu betrachten ist, da er oft die Beobachtung gemacht habe, dass die durch Ausschütteln mit Chloroform aus alkalischer Lösung erhaltenen Basen nach vollständigem Abdestilliren des Lösungsmittels mehr oder weniger chlorid- und zum Theil auch chloroformhaltig waren. *C. Mai.*

L. Lewin: Ueber eine Reaktion des Akroleïns und einiger anderer Aldehyde. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 3388—3389.

Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Akroleïn in Substanz oder Lösung eine enzianblaue Färbung. In einer Verdünnung von 1:100 ist die Färbung intensiv, bei 1:1000 rein blau, 1:2000 deutlich erkennbar, 1:2500 anfangs grünlich, dann allmählich grünlich-blau, bei 1:3000 ist die Reaktionsgrenze erreicht, die Farbe ist hierbei nur grünlich. Auch sehr verdünnter Akroleïndampf in der atmosphärischen Luft liefert die Reaktion, wenn man einen mit dem Reagens versehenen Tiegeldeckel in dem betreffenden Raume liegen lässt. Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge erst rosaviolett, dann rostfarbig; durch Eisessig blaugrün, durch Mineralsäuren rostbraun, auf Zusatz von Wasser kehrt aber die blaue Farbe wieder, Wasserstoffsuperoxyd wandelt die blaue Farbe in eine schmutzigbraune um.

Die Reaktion kommt ausser dem Akroleïn noch einigen anderen Aldehyden zu. Acetaldehyd zeigt die grösste Reaktionsfähigkeit; die Reaktionsgrenze ist erst bei 1:12000 erreicht; bei Paraldehyd und Propionaldehyd liegt diese bei 1:1000. Zimmtaldehyd in alkoholischer Lösung giebt eine grüne Färbung, die allmählich in schmutziges Blau übergeht; die Empfindlichkeit ist hierbei gering. Die Reaktion tritt nicht ein bei Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutylaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd, Oenanthol und Furfurol. *C. Mai.*

P. Hoffmann: Reaktionen von Antipyrin und Tolypyrin einerseits und von Amidoantipyrin sowie Pyramidon andererseits. — Arch. internat. de Pharmakodyn. et Therap. 1899, 171.

Antipyrin und die genannten drei Abkömmlinge verhalten sich gegen die meisten Alkaloïdreagentien ganz gleich, während sich Antipyrin und Tolypyrin von Amidoantipyrin und Pyramidon durch gewisse Reaktionen unterscheiden lassen. Eisenchlorid färbt z. B. Antipyrin und Tolypyrin rothbraun (1:2000), Amidoantipyrin violett (1:20000), Pyramidon bei auffallendem Licht blau, bei durchfallendem Licht violett. Silbernitrat giebt mit Antipyrin und Tolypyrin keine Reaktion, mit Amidoantipyrin röthlich, dann rothviolett; Pyramidon erst blau, dann violett, schliesslich Silberabscheidung. Salpetrige Säure mit Antipyrin hellgrün und beim Erwärmen mit Salpetersäure tiefroth; bei Tolypyrin tiefgrün, beim Erwärmen mit Salpetersäure prachtvoll kirschroth, lange bestehen bleibend; bei Amidoantipyrin prachtvolle Rothfärbung, rasch vergehend; bei Pyramidon Blaufärbung mit einem Stich ins Violette, beim Kochen mit viel rauchender Salpetersäure keine Rothfärbung. Wagner's Reagens bei Antipyrin und Tolypyrin braunrother Niederschlag (1:2000), in der Hitze verschwindend; bei Amidoantipyrin gelbbraune Trübung (1:2000), dann beim Erwärmen

rothviolette Lösung; bei Pyramidon Violettfärbung, koncentrirte Lösungen werden tiefblau gefärbt für auffallendes Licht, violett für durchfallendes Licht, Ueberschuss des Reagenses erzeugt Trübung oder Fällung, beim Erhitzen verschwindend. **Bromwasser** erzeugt bei Antipyrin und Tolypyrin weisse Fällung; bei Amidoantipyrin weissgelbe Fällung (1:2000), bei 1:100 geht die anfängliche Fällung in prachtvolles Violettroth über, das ein Spektrum wie reducirtes Hämoglobin zeigt, Ammoniakzusatz bringt die Färbung zum Verschwinden, Schwefelsäure ruft sie wieder hervor, zuviel Brom zerstört die Färbung; bei Pyramidon entsteht in koncentrirter Lösung tintenschwarze Färbung, sonst grau. **Blutlösung 2%, mit der vierfachen Menge käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt,** giebt mit Antipyrin und Tolypyrin Braunfärbung durch Bildung von Methämoglobin; Amidoantipyrin giebt mit Wasserstoffsuperoxyd schwache Röthung, die bei Zusatz von Blut in Dunkelroth mit einem Stich in Blau übergeht; Pyramidon giebt mit der Wasserstoffsuperoxyd-Blutlösung noch bei sehr grosser Verdünnung Violettfärbung.

Amidoantipyrin und Pyramidon können also von einander durch Säure und Bromwasser, wie auch durch Wasserstoffsuperoxyd-Blutlösung unterschieden werden. Andererseits ist nach Angaben von Kobert ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit Pyramidon ein Reagens auf Hämoglobin. *C. Mai.*

H. U. Kobert: Ueber das mikrokrystallographische Verhalten des Wirbelthierblutes. — Zeitschr. angew. Mikrosk. 1899, 5, 157—172, 185—200, 213—228 und 277—284.

Von den Ausführungen des Verf.'s, die durch 2 Tafeln mit Abbildungen erläutert werden und auf deren interessante Einzelheiten hier nur verwiesen sei, ist Folgendes hervorzuheben:

Man unterscheidet in der Thierreihe zwei principiell verschiedene Arten von Blut, Kupferblut und Eisenblut; ersteres wird an der Luft blau, letzteres roth. Die Blutkörperchen des Wirbelthierblutes sind nach Hoppe-Seyler eine Verbindung von Stroma und Hämoglobin, die im sauerstoffhaltigen Blute Arterin, im sauerstoffarmen (venösen) Phlebin genannt wurden. Letztere sind nicht krystallisirbare Substanzen, die sehr leicht in Stroma, Lecithin und Oxyhämoglobin bezw. Hämoglobin zerfallen. Ebenso wie mit Sauerstoff, vermag sich das Phlebin mit Kohlenoxyd zu einer krystallisirenden Substanz zu vereinigen.

Hämoglobin und Oxyhämoglobin können in reinen Krystallen nur nach vorheriger Entfernung des Stroma erhalten werden; die Darstellung des Hämoglobins unterscheidet sich von der des Oxyhämoglobins nur dadurch, dass man bei ersterer den Sauerstoff der Luft nicht zutreten lässt und den im Blute von vornherein enthaltenen entfernt. Auch die Krystallformen von beiden unterscheiden sich nicht von einander. Hämoglobin ist in Wasser viel leichter löslich als das Oxyhämoglobin; der Farbe nach sind die feuchten Hämoglobinkrystalle viel dunkeler roth, als die feuchten Oxyhämoglobinkrystalle und haben gleichzeitig einen Stich ins Bläuliche oder Purpurne. Beim Trocknen zersetzt sich das Oxyhämoglobin stets, wobei allerdings die Krystallform erhalten bleiben kann; es wird dann in Wasser unlöslich und nur mehr von Alkali aufgenommen. Hämoglobin und Oxyhämoglobin kommen frei im lebenden Organismus in grösserer Menge nur bei der sogen. Hämoglobinurie und unter der Einwirkung von blutkörperchenlösenden Giften vor. Es ist sehr fraglich, ob das Oxyhämoglobin im lebenden Organismus jemals Krystallform annimmt.

Kohlenoxydhämoglobin unterscheidet sich krystallographisch nicht vom Hämoglobin und Oxyhämoglobin; in seinem Wesen hat es viel Aehnlichkeit mit dem Kohlenoxydphlebin.

Methämoglobin ist eine feste Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, während Oxyhämoglobin eine lockere Verbindung dieser ist. Die neutrale oder sauere wässerige Lösung ist braun mit einem sehr charakteristischen Absorptionsstreifen in Roth; die alkalische Lösung ist schön roth, ohne Absorptionsstreifen. Die Verbindungen Schwefelmethämoglobin, Cyanmethämoglobin und Photomethämoglobin krystallisiren nicht. Vom gerichtlich-chemischen Standpunkte aus ist es von hervorragender Wichtigkeit, dass das Methämoglobin, selbst wenn es im Augenblicke des Todes in bedeutender Menge vorhanden war, durch die in der Leiche schon beim Beginne der Fäulniss eintretenden Reduktionsvorgänge wieder in Hämoglobin umgewandelt wird und sich also dem Nachweis völlig entzieht.

Parahämoglobin entsteht durch Behandeln von Oxyhämoglobin mit absolutem Alkohol, wobei letzteres ohne Veränderung seiner sonstigen Eigenschaften und Zusammensetzung in Wasser unlöslich wird.

Hämatin und Hämin; ersteres ist die wichtigste Substanz für den gerichtlich-mikroskopischen Blutnachweis. Es kann aus Arterin, Phlebin, Kohlenoxydphlebin, Oxyhämoglobin, Hämoglobin, Methämoglobin, Schwefelmethämoglobin, Cyanmethämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin durch Abspaltung von Eiweiss sich bilden. Diese Bildung kann bei Vergiftungen mit Aetzalkalien und starken Säuren schon im Leben vor sich gehen. Häufiger erfolgt sie aber erst beim Eintrocknen von Blut an der Luft oder beim Kochen oder sonstigen Zersetzen von Blut. Im Gegensatz zu obigen überaus leicht zersetzlichen Substanzen ist das Hämatin sehr beständig. Gerade das Eintrocknen, das für Arterin, Phlebin, Oxyhämoglobin und Hämoglobin mit Sicherheit zersetzend wirkt, schützt das Hämatin vor dem Zerfall; während es bei der Fäulniss bei Gegenwart von Wasser unter Eisenabspaltung zerlegt wird, bleibt es in trockenen Blutflecken viele Jahre lang unverändert, auch hält es Temperaturen von 150—170° längere Zeit ohne Zersetzung aus, während die oben genannten Substanzen schon bei 60° zerlegt werden. Frische Flecken aus normalem Blut gehen für gewöhnlich immer erst eine Umwandlung in Methämoglobin und dann erst in Hämatin ein; das Methämoglobin kann sich in den Flecken über 10 Jahre halten.

Zum Nachweise des Hämatins kann man sich der spektroskopischen oder der Schoenbein'schen Guajakmethode bedienen; beide werden indessen durch den krystallographischen Nachweis an Schärfe überragt. Lässt sich der zu prüfende Fleck abkratzen, so kann er direkt verwendet werden, anderenfalls wird er ausgezogen; nach Struve geschieht dies durch Betupfen mit Kalilauge und nachheriges Ausziehen mit Wasser, Filtriren und Zusatz von Tannin und soviel Essigsäure, dass eine sich gut absetzende Fällung entsteht, die alles Hämatin enthält. Klein lässt den Fleck mit kohlensäurehaltigem Wasser ausziehen; Schaer und Mauch mit koncentrirter Chloralhydratlösung. Falls mehrere Flecken vorhanden sind und auch die spektroskopische Methode angewandt werden soll, empfiehlt es sich, einen Fleck mit Cyankaliumlösung auszuziehen, wobei eine schön rothe Lösung entsteht, die nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium sehr deutlich das zweistreifige Hämochromogenspektrum zeigt. Die Krystallbildung zum mikroskopischen Blutnachweis kann nun in dem so erhaltenen Material auf zwei Weisen erhalten werden, entweder durch Bildung von echten Salzen des Hämatins oder durch Bildung von sogenannten Häminsubstanzen; letztere ist die wichtigere.

Hämatinsalze entstehen, wenn man Hämatin, ein hämatinhaltiges Gemisch, oder Methämoglobin, Hämoglobin, Arterin u. s. w. etwa 10 Sekunden lang mit einer Lösung gewisser Säuren in wasserfreiem Glycerin kocht, z. B. 10 %-ige Glycerinlösungen von Wein-, Oxal-, Bor-, Salicyl-, Ameisensäure, oder ein Gemisch von 2 Tropfen reiner Schwefelsäure mit 10 ccm Glycerin. Nach dem Kochen findet man zahlreiche, sehr kleine, daher meist nur mit Oel-Immersion erkennbare Kryställchen, die wegen ihrer Kleinheit indessen für den Blutnachweis nicht von praktischer Bedeutung sind; man benutzt hierzu vielmehr die Halogenverbindungen des Hämins, des Anhydrids, des Hämatins; dieses ist in freier Form nicht bekannt, sondern nur als Chlor-, Brom- und Jodhämin, in den sogen. Teichmann'schen Häminkrystallen. Diese entstehen leicht durch Eintrocknen der nach oben erhaltenen Blutfleckenauszüge auf dem Objektträger mit wenig Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, Betupfen des Rückstandes mit Eisessig und Aufkochen nach Auflegen des Deckglases. Bei Verwendung von Chlorwasserstoff ist die Farbe der erhaltenen Krystalle hellgraubraun, bei Bromwasserstoff röthlichbraun, bei Jodwasserstoff schwärzlich. Mit Fluorwasserstoff entstehen keine Krystalle. Sie sind als Ester des Hämatins mit diesen Säuren aufzufassen. Die Hämatine verschiedener Thierblutarten verhalten sich dabei ganz gleich; es ist auf diese Weise nicht einmal das Blut der wirbellosen von dem der Wirbelthiere krystallographisch zu unterscheiden. Auch Blut, das aus mit Formaldehyd konservirten Organen erhalten wurde, giebt die Teichmann'schen Krystalle. *C. Mai.*

C. Ipsen: Ueber eine Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut. — Vierteljschr. gerichtl. Medicin 1899, 18, 46—65.

Verf. fand, dass ähnlich wie Tannin und Pyrogallol, die schon früher zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blut benutzt wurden, auch Traubenzucker — jedenfalls durch Reduktion — wirkt. Zur Ausführung der Probe werden 4 bis 10 ccm eines zum Vergleich dienenden normalen und ebensoviel des zu prüfenden Blutes in je einem Reagensglase mit einem Tropfen Kalilauge schwach alkalisch gemacht und mit einer Messerspitze feingepulverten, reinen Traubenzuckers versetzt. Nach Verschluss der Reagensgläser mit Watte und Paraffin werden die Proben kräftig durchgeschüttelt. Kohlenoxydblut zeigt nach Verlauf von 4—5 Stunden lichtkirschrothe Färbung, während normales Blut dunkele, schwarzrothe Farbe annimmt. Im Laufe des ersten Tages treten die Farbenunterschiede noch deutlicher hervor und erhalten sich, wenngleich nicht mit derselben Lebhaftigkeit, monatelang. Auch bei Mischungen von Kohlenoxydblut mit gewöhnlichem Blut im Verhältniss von 16—12 % sind merkliche Farbenunterschiede erkennbar, die besonders beim Schütteln am auftretenden Schaum deutlicher sichtbar werden. Noch geringere Beimengungen von Kohlenoxydblut zu gewöhnlichem Blut lassen sich an der Farbe der betreffenden Proben in dünnen Schichten nachweisen, wenn man die geschlossenen Röhrchen vorsichtig der Horizontalen nähert und beim Aufrichten das an der Wand zurückfliessende Blut betrachtet. Kohlenoxydblut zeigt einen sofort in die Augen springenden lichtrothen, bezw. feuerrothen Farbenstich, während reines Blut violett gefärbt bleibt. *C. Mai.*

L. Wachholz: Ueber die neueste Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut. — Vierteljschr. gerichtl. Medicin 1899, 18, 255—257.

Verf. hat vorstehende Methode von C. Ipsen nachgeprüft und gefunden, dass sie nicht nur die bis jetzt bekannten, zumal die am meisten empfehlenswerthe Tanninprobe nicht übertrifft, sondern dass sie ihnen um vieles nachsteht, denn es ist der

Farbenunterschied auch nach längerem Stehen der nach Ipsen behandelten Blutproben fast derselbe, wie man ihn bei Vergleich von kohlenoxydhaltigem und reinem Blut, die unter Verschluss längere Zeit sich selbst überlassen wurden, zu sehen bekommt. *C. Mai.*

J. C. Leusden: Vogel- und Menschenblut. — Nederl. Tijdschr. Pharm. Chem. en Tox. 1900, **12**, 1—5.

Die rothen Blutkörperchen von Menschen und Säugethieren, ausgenommen lama- und kameelartige Thiere, sind kernlos, während das Blut von Vögeln, mit Ausnahme der Cyklatomen kernhaltige rothe Blutkörperchen besitzt. Diese Kerne enthalten Nukleïn, das durch Kochen mit Säuren Phosphorsäure abspaltet, die sich chemisch und mikrochemisch nachweisen lässt. Verf. fand in einigen Präparaten leukämischen Blutes Blutkörperchen, von denen ein koncentrischer Theil gerade so wie der Kern der Leukocythen durch Farbstoffe intensiv gefärbt wurde, die also ebenfalls Kerne enthielten. Zum Vergleich diente Entenblut, ebenso wie das vorige in getrockneter Form, weil das Blut meist in trockenen Flecken zur Untersuchung gelangt. Zum Nachweise der Phosphorsäure wurden 1 bis 2 Tropfen in Hayems'scher (Quecksilberchlorid 0,5, Natriumsulfat 5, Natriumchlorid 1, Wasser 200) oder Gowers'scher (Natriumsulfat 6,3, Essigsäure 3,5, Wasser 117) Flüssigkeit centrifugirt und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die in Wasser gelöste Schmelze ergab in allen Fällen Phosphorsäurereaktion.

Die Anwesenheit von Kernen in Blutkörperchen genügt also nicht, um das betreffende Blut für Vogelblut zu erklären. *C. Mai.*

E. Meyer: Ueber das Verhalten und den Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute. — Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmakol. 1898, **41**, 325—344.

Auf Grund zahlreicher Thierversuche kommt Verf. zu folgenden Schlüssen.

Der Schwefelwasserstoff befindet sich zunächst in der Blutflüssigkeit absorbirt oder in lockerer Bindung, leicht eliminirbar oder oxydirbar, kann aber so zur Vergiftung genügen. Beim Einathmen sehr koncentrirter Schwefelwasserstoffatmosphären bildet sich Sulfhämoglobin, das durch Salzsäure in Hämatin und Schwefelwasserstoff gespalten werden kann; das Sulfhämoglobinspektrum ist dann bereits im Beginne der Vergiftung vorhanden und lässt sich in allen deren Stadien, aber auch kurz oder tagelang nach dem Tode noch nachweisen. Bei langsam verlaufener Vergiftung wird meist jeglicher Versuch, den Schwefelwasserstoff im Blute nachzuweisen, misslingen.

Es ist möglich, dass das im Beginne einer rapiden Vergiftung entstandene Sulfhämoglobin nachträglich im Organismus wieder zersetzt wird, wenn die Vergiftung rechtzeitig unterbrochen wird, oder das Thier noch eine Zeit lang kräftig an der Luft zu athmen vermag.

Der chemische Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blut geschieht entweder durch einen mit alkoholischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen, der eine Zeit lang über dem Blut in geschlossenem Gefäss aufgehängt wird, oder bei sehr geringen Mengen durch das Caro-Fischer'sche Reagens. Letzteres ist eine salzsauere Lösung von p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid, die sich mit Schwefelwasserstoff durch Bildung von Methylenblau tief blau färbt. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass ein kräftiger Luft- oder Kohlensäurestrom durch das zu prüfende Blut gesaugt und in das Reagens eingeleitet wird, worin sich Spuren von Schwefel-

wasserstoff, die durch den Geruch nicht mehr nachweisbar sind, durch die Blaufärbung erkennen lassen.

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Blut, das nur wenig Schwefelwasserstoff enthält, müssen möglichst koncentrirte Proben verwendet werden. Eine Koncentration, bei der die Oxyhämoglobinstreifen als zwei dunkele, isolirte Streifen gesehen werden, lässt den Sulfhämoglobinstreifen, wenn er nur schwach vorhanden ist, niemals erkennen; es muss vielmehr die ganze rechte Seite des Spektrums verdunkelt sein, so dass nur Roth oder Gelb sichtbar bleiben, die dann durch den Absorptionsstreifen so getrennt werden, dass Roth etwa doppelt so breit erscheint, als Gelb. Bei einem Gehalt von 0,00288 % Schwefelwasserstoff im Blut ist der Sulfhämoglobinstreifen scharf begrenzt vorhanden; bei 0,00072 % ist noch eine Verdunkelung zwischen C und D sichtbar. Der chemische Nachweis gelingt noch bei 0,000072 % Schwefelwasserstoff sehr deutlich und versagt erst bei 0,000036 %; er ist mithin mehr als zehnmal empfindlicher als der spektroskopische. *C. Mai.*

F. Gumprecht: Ueber das Wesen der Jodreaktion („Florence'sche Reaktion") im Sperma und ausserhalb desselben. — Centrbl. allgem. Pathol. u. pathol. Anat. 1898, **9**, 577—585.

Die Reaktion wird am besten unter dem Deckglas ausgeführt; mit dem Glasstabe tupft man zuerst einen Tropfen Jodlösung (1,65 Jod, 2,54 Jodkalium, 30 Wasser), dann einen gleich grossen Tropfen Spermaflüssigkeit oder wässerigen Auszug von Spermaflecken daneben auf den Objektträger und legt darauf das Deckglas so auf, dass die Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten möglichst das Deckglas halbirt. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint dann gelb, die andere farblos. An der Berührungsstelle der Flüssigkeiten bildet sich sogleich ein feiner, gelber Streifen von Ausscheidungen, der rasch mehrere Millimeter breit wird und braune bis violette Farbe annimmt. Mikroskopisch zeigt sich dieser Streifen als ein Niederschlag feiner Tröpfchen und grösserer Krystalle, erstere braun bis violett, letztere braun; schwache bis mittlere Vergrösserung giebt die besten Bilder. Die Krystalle bleiben in den ersten Sekunden der Reaktion sehr klein, wachsen dann einige Minuten beträchtlich, sodass einzelne davon das ganze Gesichtsfeld durchziehen können und gelegentlich sogar makroskopisch erkennbar werden. Die Krystalle sind rhombisch und besitzen deutlichen Dichroismus, der in jedem Mikroskop erkannt werden kann, indem die Krystalle bei vertikaler (der Lichteinfallsebene paralleler) Stellung dunkel, bei horizontaler (zur Lichteinfallsebene querer) Stellung licht-kaffeebraun gefärbt sind.

Bezüglich des die Krystallbildung veranlassenden Körpers hat Verf. nachgewiesen, dass die Jodreaktion durch eine gewisse Stufe des Lecithinzerfalles bedingt ist, jene Stufe, auf der Cholin, Neurin oder ein nahestehender Körper auftritt. Im Sperma, auch dem frisch entleerten, ist dieser Zersetzungsgrad physiologisch vorhanden, und es lässt sich hier das Cholin durch die üblichen Reagentien nachweisen. In den mannigfachsten anderen lecithinhaltigen Körpern und Geweben kann der betreffende Zersetzungszustand künstlich durch Kochen mit Barytwasser, oder durch die in gleichem Sinne wirkenden bakteriellen Einflüsse, z. B. Fäulniss, herbeigeführt werden. Durch weiteres Fortschreiten der Fäulniss, oder auch ohne diese, einfach im Verlauf mehrerer Tage, zerfällt der fragliche Körper in weitere Produkte, die keine Jodreaktion mehr geben. Die Eiweissarmuth des Spermas unterstützt anscheinend das Eintreten der Jodreaktion, während in anderen Flüssigkeiten, Eiter, Sputum, Milch,

Organsäften, der hohe Eiweissgehalt die Reaktion eher zurückhält. Frisches Sperma und trockene Spermaflecken, selbst solche älteren Datums, geben stets positive Reaktion. Faules Sperma, bezw. ältere Spermalösungen, selbst nicht gefaulte, geben keine oder nur schwache Reaktion. Testikelsaft und Samenblaseninhalt geben keine, Prostatasaft wechselnde Reaktion. Leichenorgane, Hirn, Thymus, Milz, Niere, Leber, Schilddrüse, geben die Reaktion manchmal schon kurz nach dem Tode. Sputum, Eiter, Fett geben keine Reaktion, wohl aber nach dem Kochen mit Barytwasser.

Ferner können die mannigfachsten Gegenstände ausserhalb des thierischen Körpers theils direkt, z. B. Gerste, Pilze, theils im zersetzten Zustand, wie Butter, Eier etc. die Reaktion geben. In dieser Beziehung erscheinen namentlich Butter, Eier und pflanzliche Gewebe bedeutungsvoll, weil sie für Flecken in Kleidern etc. stets mit in Frage kommen. Es ist aber zu Gunsten der Reaktion zu bemerken, dass nach den bisherigen Erfahrungen anderweitige Flecken die Reaktion ohne besondere Vorbereitungen nicht gegeben haben. Die Jodkrystallreaktion stellt lediglich eine Gruppenreaktion dar, die durch Zersetzungsprodukte von einem im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Körper, dem Lecithin, verursacht wird. Dem Texte sind zwei Mikrophotogramme von Jodkrystallen beigegeben. *C. Mai.*

H. Struve: Zur Bedeutung der Florence'schen Reaktion. — Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 1—8.

Im Anschluss an analoge Untersuchungsergebnisse früherer Autoren hat Verf. festgestellt, dass der Florence'schen Jodkaliumreaktion ein specifischer Charakter für die Auffindung von Spermaflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht zukommt. Die charakteristische Krystallbildung tritt vielmehr bei allen Substanzen ein, die Lecithin oder richtiger Cholin in irgend einer Verbindung enthalten. Die Bedeutung der Reaktion ist dahin zu erweitern, dass sie allen jenen Stoffwechselprodukten zukommt, die zur Gruppe des Cholins gehören, wie Cholin, Betaïn, Neurin, Muskarin, Amanitin, Sinalbin, Sinigrin u. s. w.

Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt: Man behandelt die zu prüfende Substanz mit Wasser, verdampft einige Tropfen des Auszuges auf einem Objektträger bei 100°, versetzt mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (6 Jodkalium, 2 Jod in 100 Wasser) und bringt nach Auflegen des Deckglases bei 70-facher Vergrösserung unter das Mikroskop. Bei Gegenwart einer cholinartigen Substanz zeigen sich dann nach einigen Augenblicken braunschwarz gefärbte, feine Krystalle. In manchen Fällen ist es nöthig, den Versuch unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure zu wiederholen. Menschliche und thierische Samenflüssigkeit giebt selbst bei minimalen Mengen die deutlichsten Krystalle; aus Nasenschleim oder Auswurf entstehen sie erst nach Salzsäurezusatz. Verf. konnte nach diesem Verfahren in den verschiedensten Pflanzentheilen etc. die Gegenwart von Cholin feststellen, auch zeigte er, dass cholinartige Körper einen Bestandtheil aller natürlichen Weine bilden. Ueber die Natur der Krystalle ist wegen deren ausserordentlich leichter Zersetzlichkeit nichts Näheres bekannt. *C. Mai.*

Butter, Speisefette und Oele.

J. Freundlich: Ein Beitrag zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1014.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren nach der Methode von Delican kann deshalb nie mit absoluter Genauigkeit ausgeführt werden, weil es

schwer ist, den Zeitpunkt der am Rande des Proberöhrchen beginnenden Krystallisation festzuhalten, in welchem Augenblick bekanntlich die Temperatur abgelesen werden soll. Verf. schlägt, nachdem er die Ungenauigkeiten der Delican'schen Methode an Beispielen nachweist, folgendes Verfahren vor: Das Rühren mit dem Thermometer beginnt bei einer möglichst tief zu wählenden Temperatur, welche aber sicher über dem Erstarrungspunkt liegt, was man aus der in der Umgebung der Thermometerkugel noch vollständig klaren Masse entnehmen kann. Nun wird ganz kurz etwa je zweimal nach rechts und links gerührt, hierauf das Thermometer in den Ruhezustand verbracht. Man beobachtet dann das Verhalten des Quecksilbers; es sinkt. Nach wenigen Sekunden wird abermals in der angegebenen Art gerührt, innegehalten, der Quecksilberfaden neuerdings ins Auge gefasst, wieder gerührt u. s. w. Schliesslich sinkt das Quecksilber ganz langsam, man nähert sich dem Erstarrungspunkt. In dem Augenblicke, wo das Quecksilberniveau auf demselben Punkt der Skala zu stehen scheint, oder dies durch etwa 30—40 Sekunden wirklich thut, rührt man etwas länger — im Ganzen 15- bis 25-mal — und betrachtet das Verhalten des Quecksilbers. Während des Rührens sinkt die Temperatur, um im Ruhestande des Thermometers sofort zu steigen, bis zu dem höchsten Punkt, bei welchem das Quecksilber 3—5 Minuten verharrt. Das ist der Erstarrungspunkt. Bei dieser Arbeitsweise hört man mit dem Rühren sicher schon bei einer Temperatur auf, die um sehr wenige Zehntel von dem wirklichen Erstarrungspunkt entfernt ist. Man vermeidet den Fehler des zu langen Rührens bis zu einer Temperatur, von welcher aus der Erstarrungspunkt nicht mehr erreicht werden kann. *A. Hasterlik.*

J. Lewkowitsch: Die Theorie der Verseifung. — Journ. Chem. Soc. London 1899, **15**, 190; Chem. Centrbl. 1899, II, 1099.

Verf. zeigt, dass die Ansicht über die Verseifungstheorie, nach welcher die Hydrolyse der Triglyceride als eine tetramolekulare Reaktion angenommen wird, verlassen werden muss zu Gunsten der Geitel'schen Theorie, welche die Reaktion als bimolekular betrachtet. Ist dies so, so müssten die Diglyceride und Monoglyceride in theilweise verseiften Fetten vorkommen. Verf. beweist ihre Gegenwart durch Acetilirung der intermediären Produkte, welche von Glycerin befreit sind, und zeigt, dass die Acetilirungsprodukte erhebliche Acetylwerthe zeigen, welche mit dem Fortschritt der Verseifung steigen und fallen. Zur Bestätigung wurden auch die Mengen der unlöslichen Fettsäuren in den Acethylprodukten bestimmt und ebenso die Verseifungswerthe. Die bei beiden Versuchsreihen erhaltenen Kurven stimmen befriedigend überein. *A. Hasterlik.*

W. Fahrion: Ueber die „innere Verseifungszahl". — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1221.

Im Jahrbnch der Chemie für 1898 S. 395 wendet sich Lewkowitsch gegen die vom Verf. vorgeschlagene Konstante, weil man von einer Verseifungszahl von Säuren nicht sprechen könne, demnach ein anderer Ausdruck — vielleicht „Sättigungszahl" — passender wäre. Diese Bemängelung beruht entschieden auf einer irrthümlichen Auffassung. Nach der Definition des Verf.'s ist die innere Verseifungszahl diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen nicht flüchtigen und nicht oxydirten Fettsäuren nothwendig sind. Die Gesammtverseifungszahl ist diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Sättigung der gesammten in 1 g Fett enthaltenen Säuren noth-

wendig sind. Die innere Verseifungszahl ist kleiner als die Gesammtverseifungszahl und zwar um diejenige Anzahl von Milligramm Kalihydrat, welche zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen flüchtigen und oxydirten Fettsäuren nothwendig sind. Die Differenz ist im Allgemeinen eine geringe; sie wird bei Butterfett, welches viel flüchtige Säuren enthält, oder geblasenen Oelen mit viel oxydirten Fettsäuren beträchtlicher. *A. Hasterlik.*

Parker C. Mac. Ilhiney: Die Bestimmung der Bromabsorption von Oelen. — Journ. Americ. Chem. Soc. 1899, **21**, 1084—1089; Chem. Centrbl. 1900, I, 377.

Zur Bestimmung der Bromadditions- und Substitutionszahl bedarf es keiner längeren Einwirkung des Broms auf die Fette und Harze. Diese Absorption erfolgt vielmehr augenblicklich, wenn doppelt soviel Brom, als die Theorie erfordert, zur Anwendung kommt. Es genügt daher, die Bromlösung 1—2 Minuten auf das zu untersuchende Fett einwirken zu lassen. Wie weit die Einwirkungsdauer die Bromsubstitutionszahl beeinflusst, soll noch genau untersucht werden. Eine weitere Modifikation der Methode besteht darin, dass die Bestimmung der Bromsubstitutionszahl jetzt auf jodometrischem Wege ausgeführt wird (Verfahren von Schweitzer und Lungwitz). Nach Beendigung der Titration des überschüssigen, nicht absorbirten Broms durch Jodkalium und Thiosulfat setzt man 5 ccm einer 2%-igen Kaliumjodatlösung hinzu und titrirt das freigemachte Jod von Neuem. Der Wirkungswerth der Tetrachlorkohlenstoffbromlösung wird durch einen blinden Versuch ermittelt und ausserdem der Tetrachlorkohlenstoff, die Jodkalium- und Kaliumjodatlösung auf ihren etwaigen Säuregehalt geprüft. *A. Hasterlik.*

L. Marchlewski: Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsamen. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **60**, 84—90.

Bei der Reinigung des Baumwollsamenöles mit Natronlauge geht in diese neben Fettsäuren und Oxydationsprodukten ein phenolartiger Körper das Gossypol $C_{12}H_{14}O_4$ (? oder $C_{32}H_{34}O_{10}$) = $C_{12}H_{12}O_2(OH)_2$. Die Reindarstellung erfolgt durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig und darauffolgendes Fällen der alkoholischen Lösung mit Essigsäure von 50%. Goldschimmernde Schüppchen, mikroskopisch platte Prismen vom Schmelzpunkt 188°. In organischen Mitteln löslich, in Wasser unlöslich, konzentrirte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe. Die alkalische Lösung ist erst gelb, oxydirt sich aber schnell unter Violettfärbung, die allmählich verblasst. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduzirt. Brom und Salpetersäure wirken substituirend und oxydirend. Die Produkte der vorsichtigen Oxydation besitzen Färbekraft, sehr schwache auch das Gossypol selbst, welches auch als Beize zu wirken vermag. Acetat und Benzoat sind in organischen Mitteln löslich, und bilden unkrystallinische Pulver. Das Gossypol ist kein Glykosid und enthält keine Oxalkylgruppen. Die Bleiverbindung ($C_{12}H_{12}O_4Pb$) ist ein unlöslicher Niederschlag, der durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird. *A. Hasterlik.*

H. Kreis und E. Rudin: Zum Nachweise des Phytosterins und Cholesterins in Fetten. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 986.

In einer früheren Mittheilung hat der eine der beiden Verff. eine Modifikation der Bömer'schen Methode gegeben, mit deren Hilfe die grossen Aethermengen umgangen wurden, welche die Bömer'sche Methode ein wenig unhandlich machen. Es hatte sich gezeigt, dass, wenn man aus einem verseiften Fett in wässeriger Lösung

die Kalkseife abscheidet, Phytosterin und Cholesterin in der Kalkseife bleiben und aus dieser durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden können. Die Methode der Verff. hat bei ihrer Nachprüfung durch andere Forscher keine erfreuliche Beurtheilung gefunden. Es lag daher nahe, die Methode nochmals nachzuprüfen und insbesondere den Punkt zu finden, der an den mangelhaften Ausbeuten an Phytosterin und Cholesterin die Schuld trägt. Zunächst wurde nachgewiesen, dass in dem Filtrat der Kalkseife sich keine wägbaren Mengen der zu isolirenden Produkte befinden, sie mussten also in der Kalkseife geblieben sein. Diese Vermuthung wurde auch thatsächlich experimentell bestätigt und auf Grund dieser Ergebnisse die früher angegebene Methode, wie folgt, abgeändert: Die Verseifung von 50 g Fett erfolgt wie früher mit 125 ccm 95%-igem Alkohol und 40 ccm 25%-iger Natronlauge. Nachdem der Alkohol verdampft ist, löst man die Seife in 500 ccm kochendem Wasser und fällt sofort die Kalkseifen durch Zusatz von 100—200 ccm 10%-iger wässeriger Chlorcalciumlösung. Nach Abkühlung wird durch ein Baumwolltuch filtrirt, abgepresst und die fein gepulverte Kalkseife mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Theile Alkohol und Aether während einer Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Es wird dann über Filtrirpapier abgesaugt, mit 50 ccm Alkohol und Aether nachgewaschen, der Aether abdestillirt und sodann nach Zusatz von 3 ccm 40%-iger Natronlauge zur Trockene eingedampft. Dabei hat es sich als zweckmässig erwiesen, vor dem Eintrocknen ca. 20 g Quarzsand zuzugeben und das Ganze unter Rühren auf dem Wasserbade zur Trockene zu bringen. Nach einstündigem Trocknen im Trockenschrank wird der Rückstand während 1 Stunde im Soxhlet-Apparat mit Aether extrahirt und der beim Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Aetherrückstände aus Butter und Cottonöl sind schwach gelb gefärbt, während bei der Extraktion der Kalkseifen im Soxhlet-Apparat mit Alkohol allein farblose Rückstände erhalten werden. *A. Hasterlik.*

G. Halphen: Beitrag zur industriellen Analyse der Fettstoffe. — Rev. Phys. Chim. 1899, **3**, 295; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 224.

1. Bestimmung des unverseifbaren Theiles. Man nimmt 5—10 g Substanz und löst dieselbe in ungefähr dem 10-fachen Volumen Schwefelkohlenstoff. Danach lässt man tropfenweise zweimal soviel Schwefelsäure von 66° Bé unter jedesmaligem Umrühren zufliessen, als man Substanz genommen hat und kühlt durch kaltes Wasser so, dass die Temperatur nicht über 20—25° steigt. Hierauf giebt man Alles in einen Scheidetrichter, spült mit wenig Schwefelkohlenstoff nach und, nachdem sich 2 Schichten gebildet haben, entfernt man die schwerere. Die Schwefelkohlenstofflösung schüttelt man mit etwas Thierkohle. Nach dem Filtriren destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wird gewogen.

2. Bestimmung der freien Säure. Man löst die Substanz in dem 4—5-fachen Volumen Amylalkohol, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und lässt eine titrirte Natronlösung in 90—95%-igem Aethylalkohol zufliessen. *A. Hasterlik.*

A. Schmid: Prüfung der Fette auf Verdorbenheit. — Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, **37**, 452—456 und 464—467.

Verf. giebt einen Ueberblick über die Ergebnisse der bis jetzt über obiges Thema publizirten Arbeiten, welche eine vollständige Klärung der Frage: Wann ist ein Fett ranzig? nicht herbeigeführt haben. Eigene Untersuchungen ranziger Fette führten Verf. zu der Vermuthung, dass in ranzigen Fetten Aldehyde und Ketone vorhanden sein konnten. Es konnte auch thatsächlich in allen nach der Sinnenprüfung

ranzigen Fetten eine mehr oder weniger starke Aldehydreaktion beobachtet werden, während frische Fette bezw. deren Destillate keine Aldehydreaktion zeigten. Nach den bisher gemachten Erfahrungen, scheint es schon jetzt für die Praxis geboten, bei der Untersuchung der Fette auf Ranzigkeit eine Prüfung hinsichtlich des Aldehydgehaltes vorzunehmen. Ein Ausbleiben einer Aldehydreaktion ist ein Beweis dafür, dass ein Fett nicht ranzig ist, eine starke Aldehydreaktion zeigt, dass das Fett ranzig ist oder wenigstens überhitzt wurde. Zum Nachweis der Aldehyde gebraucht Verf. das salzsaure Metaphenylendiamin, ferner fuchsinschweflige Säure und ammoniakalische Silberlösung. Letzteres ist das empfindlichste Reagens; es wird hergestellt durch Mischen einer 10%-igen Lösung von Silbernitrat in Ammoniak vom spez. Gew. 0,92 und dem gleichen Volumen 10%-iger Natronlauge. Die Reaktion tritt allmählich ein, eine Erwärmung ist unnöthig. Diese Reaktion ist jedoch wegen ihrer grossen Empfindlichkeit weniger empfehlenswerth; besser ist die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Dieses Reagens wird hergestellt durch Mischen einer 1%-igen Lösung von schwefliger Säure mit dem gleichen Volumen einer Fuchsinlösung 1:1000. Um über die Verdorbenheit der Fette ein möglichst grosses Material zur Verfügung zu haben, empfiehlt Verf. die Prüfung der Fette in folgender Weise auszuführen. 1. Bestimmung des Säuregrades. 2. Prüfung auf Gehalt an Aldehyden nach der vom Verf. vorgeschlagenen Methode. 3. Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren nach Benedickt und Ulzer. 4. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren und Estern der flüchtigen Fettsäuren nach Amthor. 5. Prüfung auf Schimmelpilze. *A. Hasterlik.*

J. Werder: Zur Fettbestimmung in Butter nach Dr. N. Gerber's acidbutyrometrischem Verfahren. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 1028.

Nach den Verordnungen verschiedener schweizerischer Kantone muss der Minimalgehalt von Butterfett in Butter 82% betragen. Um die Durchführung dieser Verordnung zu kontrolliren, war eine ebenso genaue wie rasche Fettbestimmungsmethode nothwendig. Dass eine Extraktionsmethode diese Anforderungen nicht erfüllen werde, war vorauszusehen. Es war sonach sehr zu begrüssen, als Gerber im Jahre 1896 ein Verfahren zur acidbutyrometrischen Fettbestimmung in der Butter veröffentlichte. Zur Ausführung dieses Verfahrens wurden beiderseitig offene Butyrometer vorgeschrieben, deren oberes Ende mit einem gewöhnlichen, deren unteres Ende mit einem durchbohrten, ein Glasbecherchen von ca. 1 ccm Inhalt tragenden, Kautschukpfropfen verschlossen werden kann. Von einer Durchschnittsprobe wird ein Theil in das Becherchen abgewogen, dieses sammt Inhalt mit dem Pfropfen in das Butyrometer eingeschoben und durch die obere Butyrometeröffnung mit 12 ccm kaltem Wasser, 1 ccm Amylalkohol und 6,5 ccm Schwefelsäure überschichtet. Die Resultate, welche Verf. nach dieser Methode erhielt, waren jedoch sehr unbefriedigende. Statt zweier vollständig und scharf getrennter Schichten wurden drei erhalten. Aber selbst wenn blos zwei Schichten erhalten wurden, gab die Ablesung der Amylalkoholfettschicht keine brauchbaren Zahlen. Gerber hat sodann sein Verfahren dahin abgeändert, dass 5 g Substanz statt 1 g genommen wird, der Wasserzusatz wegfällt und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,50) verwendet werden. Diese Abänderung hat auch eine neue Form von Butyrometern hervorgerufen. Verf. veröffentlicht eine Reihe von Bestimmungen nach dem modifizirten Verfahren von Gerber und dem gewichtsanalytischen. Aus den Resultaten ist zu ersehen, dass die Differenzen meist Bruchtheile von Prozenten ausmachen; für Handelsanalysen ist diese

Genauigkeit aber vollständig hinreichend. Die Methode verdient allgemein in die Laboratoriumspraxis eingeführt zu werden. *A. Hasterlik.*

Partheil: Ueber die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung. — Apoth.-Ztg. 1899, **14**, 587.

Refraktometrische Untersuchungen chemisch reiner Triglyceride sind bis heute noch nicht veröffentlicht worden. Verf. hat solche in Gemeinschaft mit v. Velsen ausgeführt. Es wurden zunächst von Triglyceriden gesättigter Fettsäuren das Acetin, Butyrin, Laurin, Palmitin und Stearin, ausserdem das Oleïn dargestellt. Die berechneten Werthe stimmten, wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist, mit den beobachteten hinlänglich überein. Es wurde

	Gefunden:	Berechnet:
Acetin	81,3	80,91
Butyrin	127,2	126,8
Laurin	311,9	310,4
Palmitin	401,8	402,2
Stearin	449,6	448,1

Nimmt man für Naturbutter 25,7 und 38 als die äussersten für die Jodzahl beobachteten Werthe an und berechnet diese Jodzahlen auf Procente der Butter an Oleïn, so ergiebt sich ein Oleïngehalt, der zwischen 29,81 und 44,08 % Oleïn schwankt. Die Schwankungsgrenze beträgt rund 15 %. Setzt man ferner als äusserste Grenzen, welche für die Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet sind, 19 und 34, so entspräche das, auf Tributyrin umgerechnet, 1,9 — 3,4 % Butyrin in der Butter, also eine Schwankung im Maximum von 1,5 %. Thatsächlich wird die zur Beobachtung kommende Schwankung erheblich kleiner sein, weil noch andere Triglyceride flüchtiger Fettsäuren vorhanden sind.

Der Versuch zeigte, dass, wenn man einem Gemische gleicher Theile von Palmitin und Stearin 31,5 % Oleïn zusetzt, es eines Zusatzes von 11,5 % Butyrin bedarf, um die ursprüngliche Refraktion des Palmitin-Stearin-Gemisches wieder zu erzielen. Es muss demnach mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige beobachtet werden. Hinsichtlich der Verwendbarkeit zur Vorprüfung von Butter und Margarine haben die Untersuchungen nichts ergeben, was die Anwendung als irrationell erkennen liesse. *A. Hasterlik.*

Pouret: Kryoskopie der Butter und der Margarine. — Bull. Soc. Chim. 1899, [3], **21—22**, 738—740.

Der Verf. erhielt bei der Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung im Raoult'schen Apparat für Butter ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für Margarine ein solches von 840. Die aus dem Kokosöl hergestellte sogenannte „Vegetaline“ gab der Butter nahe stehende Zahlen. Ein Gehalt von 15 % Margarine in einer Butter erhöht die Molekulargewichtszahl um 30—35 über die bei Butter beobachteten Maximalzahlen. *A. Hebebrand.*

P. Vieth: Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren. — Milch-Ztg. 1899, **28**, 785—87.

Man hat anfänglich die niedrigste Reichert-Meissl'sche Zahl für reines Butterfett auf 25 festgesetzt, jedoch bald gefunden, dass reines Butterfett recht häufig niedrigere Zahlen aufweisen kann und dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren mit der Fütterung, Stallhaltung etc. zusammenhängt. Es sind nun nach dieser Richtung hin, so viel

Versuche angestellt und deren Ergebnisse veröffentlicht worden, dass man annehmen könnte, dass Nahrungsmittelchemiker eine Butter nicht als verfälscht erklären, blos weil sie eine unter 25 liegende Reichert-Meissl'sche Zahl aufweise. Ein Fall, wonach Butter mit der Reichert-Meissl'schen Zahl 22,5 als verfälscht beanstandet worden war, veranlasste Verf. 4 Molkereien zu einer monatlich zweimal erfolgten Buttersendung zu bewegen, und gelangte auf diese Weise ein reiches und einwandfreies Material zur Untersuchung. Bei allen 4 Molkereien sank die Reichert-Meissl'sche Zahl im Herbst unter 25, sie erreichte sogar bei zwei Betrieben die Zahl 22,8. Die Laktationsperiode ist auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren von Einfluss, ein Voranschreiten der Laktationsperiode steht zweifellos mit dem Rückgang der flüchtigen Fettsäuren im Zusammenhange, für die Mitwirkung anderer Umstände haben sich sichere Anhaltspunkte nicht ergeben. *A. Hasterlik.*

W. G. Indemans: Chemische Untersuchungen von Butter und von Fettsorten, welche als Buttersurrogate gebraucht werden. — Nederl. Tijdsch. Pharm. Toxic. **11**, 199; Chem. Centralbl. 1899, II, 495.

Bei der Untersuchung von Butter und Surrogaten derselben kommt es auf folgende Punkte an: 1. Die Anzahl Moleküle in einer gewissen Menge Fett. 2. Den Gehalt an Oleïn. 3. Die Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser. Punkt 1 kommt zum Ausdruck in der Dichte und im spec. Leitungsvermögen, der Verseifungszahl, der Refraktometerzahl und der kritischen Lösungstemperatur. Die Hübl'sche und Asboth'sche Zahl hängen von Punkt 2 ab. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von 1 und 2. Reichert-Meissl'sche und Hehner'sche Zahl von 3. Butterfett wird hinsichtlich der Anzahl Moleküle und des geringen Gehalts an Oleïn von Kokosfett übertroffen, ebenso hinsichtlich der Dichte und des elektrischen Leitungsvermögens, der Refraktometerzahl etc. Was die Butter dagegen von anderen Fetten unterscheidet, ist der hohe Gehalt an in Wasser löslichen Fettsäuren. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren variirt bei der Butter mit der Jahreszeit. Im März, April, Mai ist er höher als in den übrigen Monaten. *A. Hasterlik.*

A. Ruffin: Ueber die Veränderungen der Butterkonstanten unter dem Einfluss des Futters. — Annal. chim. anal. 1899, **4**, 383—385.

Verf. veröffentlicht im Hinweis auf die Arbeiten von Baumert und Falke (Diese Zeitschrift 1898, **1**, 665) die Resultate seiner Untersuchungen, welche den Einfluss des Futters auf die Konstanten bei der Butteruntersuchung ausüben:

Art des Futters	Refraktion	Köttstörfer'sche Zahl	Reichert-Meissl'sche Zahl
Heu, Luzerne	30,0—33,0	224—232	27,6—34,9
Baumwollsamenkuchen	28,5—30,0	222—228	26,4—29,0
Desgl. und gewöhnliches Futter . .	29,5—30,0	221—229	28,4—30,0
Erdnusskuchen	30,0—31,0	225—228	26,9—29,0
Desgl. und gewöhnliches Futter . .	28,0--30,0	221,9—229	28,0—32,0
Kokosnusskuchen	32,0—33,0	231—240	28,5—31,0

Bei der Untersuchung der Butter ist immer zu beachten, ob Butter zur Analyse gelangt, welche ein Durchschnittsprodukt von verschiedenen Fütterungsweisen darstellt. *A. Hasterlik.*

W. Lawrence Gadd: Bemerkungen über Butteruntersuchung. — Chem. News 1899, **80**, 113; Chem. Centralbl. 1899, II, 848.

Bei der Bestimmung der zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes verbrauchten Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Alkali der Reichert'schen Zahl, kann die Beschaffenheit der zur Verseifung benutzten alkoholischen Lauge eine erhebliche Fehlerquelle bilden. Mit einer frisch bereiteten Lauge wurden für 2,5 g Fett die Zahlen 12,2—14 erhalten, mit der gleichen Lauge, nachdem sie drei Wochen ohne besondere Sorgfalt verschlossen dagestanden hatte, an demselben Butterfett die Zahlen 19,3 und 20,6. Benutzte man zur Verseifung dagegen frisch über Aetzkali destillirten Alkohol und 1 g Aetzkali in Substanz, so waren die mit demselben Fette erhaltenen Zahlen konstant 15,6—16,3 meist 16,1 und blieben es auch, nachdem das Fett mehrere Wochen gestanden hatte. *A. Hasterlik.*

Randolph Bolling: Die Haltbarmachung der Hübl'schen Lösung. — Amer. Chem. Journ. 1899, **22**, 213—214.

Verf. beschäftigt sich mit der Veränderlichkeit des Titers der Hübl'schen Jodlösung. Die Lösung wurde dargestellt durch Lösung von 30 g Quecksilberchlorid und 25 g Jod in einem Liter 91 %-igem Alkohol bezw. absolutem Alkohol. Die Versuche wurden variirt und das Reagens sowohl im Tageslicht als im Dunkeln aufbewahrt. Aus einer Reihe von Versuchen zieht Verf. den Schluss, dass eine Aenderung des Titers der Hübl'schen Lösung ununterbrochen stattfindet, dass sie jedoch geringer wird, wenn man zur Lösung der Reagentien absoluten Alkohol verwendet und die Lösung im Dunkeln aufbewahrt. *A. Hasterlik.*

Josef Hanuš: Ueber Butter und einige Veränderungen derselben. — Listy chemické 1899, **23**, 27, 67; Chem. Ztg. 1899, **23**, Rep. 257. Vergl. auch die Originalmittheilung des Verf.'s in dieser Zeitschrift 1900, **3**, 324—328.

Um eine Uebersicht über die Qualität der verschiedenen in Prag als Gebirgs-, Hohenelber- etc. Butter verkauften Buttersorten zu gewinnen, untersuchte der Verf. eine Reihe (25) von denselben und fand folgende Resultate: Säurezahl der ungeschmolzenen Butter 2,56—20,82, der geschmolzenen 2,57—20,18. Reichert-Meissl'sche Zahl 24,03—31,57 (durchschnittlich 26,69). Verseifungszahl 223,0—235,3 (227,4). Hehner'sche Zahl 85,26—92,34 (87,9), Jodzahl 29,6—43,36 (36,05)), Wasser 11,02—29,71 %, Asche 0,09 bis 0,18 % sammt Kochsalz — 1,82 %, Fett 64,66—85,34 %. Milchzucker und Kaseïn 1,94 bis 6,39 %, spec. Gew. bei 100° 0,867—0,868. 30 Procent der untersuchten Butterproben wären nach den deutschen Normen beanstandet worden und zwar wegen der hohen Säurezahl und des Wassergehaltes (über 15 %). Der Aschengehalt ist im Vergleiche mit anderen in der Litteratur angeführten Daten sehr niedrig. Bei diesen Untersuchungen prüfte Verf., ob es nicht möglich wäre, aus der Menge der freien flüchtigen Säuren auf den Ranziditätsgrad zu schliessen; zu diesem Zwecke destillirte er 10—20 g Butter mit 50 ccm Wasser im scharfen Wasserdampfstrom so lange, bis er 200 ccm Destillat erhielt. 100 ccm desselben wurden mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt (Phenolphtaleïn als Indikator). Dadurch ist der Verf. zu ähnlichen negativen Ergebnissen gelangt, wie z. B. Thum und Späth. Beim Ranzigwerden zersetzen sich augenscheinlich die Glyceride der höheren unlöslichen Fettsäuren viel schneller als die Glyceride der Säuren von einem niedrigen Molekulargewichte. Durch Einwirkung von Luft und Licht unterliegt das Butterfett folgenden Veränderungen: Die Verseifungszahl und die Säurezahl steigen, die Jodzahl wird niedriger, die Reichert-

Meissl'sche Zahl verändert sich nicht wesentlich. Aus den gewonnenen Daten schliesst Verf., dass durch Einwirkung von Luft die ungesättigten Fettsäuren Laktone bilden. Die der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzte Butter verliert allmählich ihre gelbe Farbe, wird dem Schweineschmalz ähnlich, riecht sehr ranzig, schmeckt talgartig und scharf. Beim Verseifen bildet sich eine braungelbe Seife, die gewöhnliche frische Butter giebt dagegen eine lichte gelbliche Seifenlösung. Eine 4 Monate in einer Blechdose im feuchten Raume aufbewahrte Butterprobe bedeckte sich vollständig mit einer Schicht von Schimmelpilzen (Mucor), bekam eine schmutziggelbe Farbe, käseartigen, ranzigen Geruch und talgartigen Geschmack. Die geschmolzene Butter war klar aber dunkelbraun und bildete nach dem Erkalten eine gelbliche Masse. Beim Verseifen bildet sich eine gallertartige, rothbraune, im Wasser lösliche Seife. Die Butter hat durch Schimmelpilze eine wesentlich andere Veränderung erlitten, als durch Luft und Licht. In diesem Falle werden nur die Glyceride der gesättigten Säuren zersetzt, die ungesättigten Fettsäuren verändern sich unbedeutend, die Glyceride der gesättigten Fettsäuren, namentlich der mit niedrigerem Molekulargewicht, wurden augenscheinlich vollständig oxydirt. Bei diesem Processe entstand auch eine geringe Menge von Aldehyden, wahrscheinlich durch Oxydation der Oelsäure. Die Probe von L. Drummel, der die Farbenänderung beim Erwärmen zur Unterscheidung der Butter von Margarine benutzt, erklärt Verf. als unverlässlich; es kommt auch solche Butter vor, die sich auch nach längerem Erwärmen (60—70°) nicht entfärbt; erst nach 24-stündigem Erwärmen wird die Butter allmählich weiss und schmalzartig. Beim Verseifen bildet auch die so veränderte Butter eine braungelbe Seife. *A. Hasterlik.*

Morgenroth: Ueber das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Margarine. — Hygien. Rundschau 1899, **9**, 481 und 1121—1135.

Das erwiesene Vorkommen der Tuberkelbacillen in der Butter lenkte naturgemäss die Aufmerksamkeit auch auf die Margarine. Da bei Herstellung derselben eine Wärme von 45° nicht überschritten wird, ferner ein Durchkneten mit Milch erfolgt, für deren Güte absolut keine Garantie geleistet wird, so erschien es nicht ausgeschlossen, dass auch in der Margarine Tuberkelbacillen vorkommen. Die Untersuchung erstreckte sich über 10 Proben Margarine, welche zumeist einer Fabrik entstammten. Die Proben wurden zunächst bei 42—50° geschmolzen — diese Temperatur ist auf die Tuberkelbacillen ohne Einfluss —, das geschmolzene Fett wurde gründlich durchmischt und mit einer Handcentrifuge, mit welcher man über 3000 Umdrehungen in einer Minute machen kann, 5 Minuten lang centrifugirt. Das oberflächliche, noch flüssige gelbe Fett liess sich aus dem Röhrchen leicht abgiessen, so dass ein zum grösseren Theil käsig, zum kleineren wässerig aussehender Rest zurückblieb. Dieser wurde mit sterilem Wasser aufgeschwemmt und von der Aufschwemmung wurden Meerschweinchen mehrere Kubikcentimeter in die Bauchhöhle gespritzt. Es wurden stets 4 Thiere mit derselben Probe geimpft. Auf diese Weise wurde der Nachweis geführt, dass von 10 zuerst untersuchten Proben 8 mit echten lebenden Tuberkelbacillen inficirt in den Handel gebracht wurden. Die Tuberkelbacillen gelangen zweifellos durch die Milch in die Margarine. Es wird natürlich die billigste Magermilch verwendet, welche, weil sie den Centrifugenrest der Vollmilch zum grössten Theil darstellt, sehr bakterienreich sein muss. Als zweite Quelle der, in die Kunstbutter übertragenen Tuberkelbacillen, wird man erkrankte Lymphdrüsen bezeichnen müssen, welche im Fett eingeschlossen sind. Die Beseitigung der Tuberkelbacillen aus der

Margarine bezw. ihre Fernhaltung aus derselben, hätte durch Pasteurisirung der Ausgangsmaterialien zu geschehen und wird wohl kaum grössere Schwierigkeiten und Kosten bereiten. *A. Hasterlik.*

R. Gripenberg: Untersuchungen über Schimmelbildung bei Lagerbutter. — Milch-Ztg. 1899, 28, 626—28, 644—46 und 662—663.

Die von Finnland nach England ausgeführte Butter verdirbt im Sommer häufig theilweis durch Schimmelbildung an der Innenseite der Fässer und dem zum Einschlagen benutzten Pergamentpapier. Versuche ergaben, dass die Butterpilze, als deren Hauptvertreter Mucor, Penicillium und Trichosporium beobachtet wurden, sowohl auf dem feuchten Fassholz, als in dem aus der Butter sickernden Serum und auf dem damit durchtränkten Papier gute Existenzbedingungen finden. Mucor wird durch einen Kochsalzgehalt von 5 ‰, die anderen erst durch einen solchen von 25 % am Wachsthum gehindert. Ein Hineinwachsen der Schimmel von aussen durch die Dauben scheint nicht stattzufinden, dagegen wird Pergamentpapier von verschiedener Dicke ziemlich gleich schnell durchwuchert. Da also die Schimmelbildung auf eine Infektion der Fässer und des Inhaltes zurückzuführen ist, so empfiehlt es sich, Fässer und Papier im Dampf zu sterilisiren, die Fässer mit Salz auszuscheuern, und während der Füllung die grösstmögliche Sauberkeit und Vorsicht zu beobachten. *A. Spieckermann.*

E. Dieterich: Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen. — Chem. Rev. Fett-, Harz-Ind. 1899, 6, 168.

Wie Verf. ermittelte, hatten Importeure, welche Rindstalg aus Australien einführten und eine Sorte zur Verzollung brachten, welche 28 % freie Fettsäure enthielt, behauptet, dass durch Einwirkung der tropischen Hitze beim Transport bis 40 % freie Fettsäuren abgespalten werden könnten. Die zur Klarstellung dieser, bisher unbeantworteten Frage nothwendigen Versuche, lieferten nachstehende Resultate: Frühere Arbeiten des Verf.'s in der gleichen Richtung angestellt, hatten ergeben, dass das aus frischem Rohfett ausgeschmolzene Fett jeder Art trotz der längeren Einwirkung einer Temperatur von 30—35° C. verhältnissmässig wenig freie Fettsäure abspaltet, dass dagegen bei den Rohfetten die längere Einwirkung einer Temperatur von 30—35° C. die Abspaltung von Fettsäuren, theilweise in hohem Grade, zur Folge hatte.

Für diese Versuche wurden die Rohfette auf der Fleischhackmaschine fein gemahlen, wodurch ein Zerreissen der Fettzellen erzielt wurde. Auf diese Fettmassen wurde eine längere Einwirkung höherer Temperaturen veranlasst. Es ergab sich folgendes: Auf die Säurezahlen ist eine längere Einwirkung höherer Temperaturen bei geschmolzenen Fetten, soweit es sich um die Abspaltung von Fettsäuren handelt, von wenig Einfluss, dagegen steigt die Säurezahl bei gemahlenen Fetten ganz ausserordentlich. Keine nennenswerthen Unterschiede ergeben sich für die Jodzahlen. Dagegen sind die Schmelz- und Erstarrungspunkte durch die längere Einwirkung der höheren Temperatur etwas gesunken. Die Refraktometerzahl zeigt bei Schweinefett und bei Hammeltalg keine Veränderungen, ebensowenig bietet die Bestimmung des specifischen Gewichtes irgend welche Anhaltspunkte. Die Wulstprobe nach Soltsien kommt nur bei Schweinefett in Betracht, verliert aber mit der zunehmenden Zersetzung des Fettes das Charakteristische. Auf Grund der angestellten Versuche kann als erwiesen angenommen werden, dass eine Säureabspaltung von 28 % nur auf das Ausschmelzen eines verdorbenen Rindstalges, nicht aber auf Verän-

derungen des ausgeschmolzenen Talges, hervorgerufen durch den langen Seetransport in tropischem Klima, zurückgeführt werden kann. Es erübrigte noch durch praktische Versuche festzustellen, welchen Einfluss auf die Zersetzung der Fette die Fermentation besitzt. Man nimmt bekanntlich an, dass in den thierischen Rohfetten die Zersetzung die Folge einer Fermentation ist und erklärt die grössere Haltbarkeit eines ausgeschmolzenen Fettes mit der durch die Erhitzung erfolgten Zerstörung des Ferments, dessen Wirkungswerth von einer Temperatur, welche dem des Blutes nahe steht, abhängig ist. Auch diese, auf breitester Grundlage aufgebauten Versuche führten zu dem Ergebnisse, dass die Abspaltung von freien Fettsäuren bei den rohen unausgeschmolzenen Fetten eine so weitgehende ist, dass derselbe Vorgang bei den ausgeschmolzenen Fetten in gar keinem Verhältniss dazu steht. Bei der Beurtheilung von thierischen Fetten auf ihre Güte wird der Gehalt an freien Fettsäuren deshalb mit in die Wagschale gelegt werden müssen, weil er auf die Behandlung des Rohfettes schliessen lässt. Eine so weitgehende Zersetzung, wie sie das in Rede stehende Fett zeigte, ist demnach nicht eine Folge eines langen Seetransportes, es muss vielmehr angenommen werden, dass nur ein dem Verderben ausgesetztes Rohfett so hohe Procentsätze an freien Fettsäuren auszuscheiden vermag. *A. Hasterlik.*

A. Prager: Zur Verfälschung des Schweineschmalzes mit Baumwollsamenöl. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 416—417.

Verf. bespricht kurz die Verwendbarkeit der Phytosterinprobe für den Nachweis von Pflanzenfetten in Schweineschmalz. Gute Dienste leistet auch die Probe mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37. Schüttelt man gleiche Volumina mit einander, so tritt bei Anwesenheit von Pflanzenfetten Bräunung ein. Es wäre demnach bei Untersuchung von Schweinefett Folgendes zu berücksichtigen: Liegt die Jodzahl eines Fettes wenig unter der nach den „Vereinbarungen“ obersten Grenze, tritt dagegen auch nur eine der Reaktionen nach Bechi, Welmans oder die mit Salpetersäure ein, so liegt der Verdacht der Verfälschung vor, welche durch die Phytosterinprobe nachzuweisen ist. Liegt die Jodzahl eines Schweinefettes wenig über der Grenzzahl, so kann dieselbe trotzdem noch als reines Fett zu betrachten sein, sobald keine der genannten Reaktionen eintritt, eventuell ist auch hier die Phytosterinprobe entscheidend. *A. Hasterlik.*

Mecke: Nachweis von Rohrzucker in Margarine. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 496—497.

Um der Margarine gewisse Eigenschaften der Naturbutter zu verleihen, werden ihr Rohrzucker und Eigelb beigemischt. Um nun Rohrzucker neben Milchzucker nachzuweisen, verfährt Verf. folgendermaassen: 100 g Margarine werden in einem Mörser mit 60 ccm einer erwärmten schwachen Sodalösung (um Inversion durch Milchsäure zu vermeiden) übergossen, gemischt und in ein Spitzglas gegossen. Letzteres stellt man einige Stunden in warmes Wasser und giesst nach dem Erkalten und Durchbohren der Fettmasse die wässerige Lösung ab, welche man zur Abscheidung des Kaseïns mit Citronensäure ansäuert und filtrirt. 25 ccm des Filtrates werden direkt, weitere 25 ccm nach der Inversion mit Citronensäure in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung gefällt. Das bei der Inversion sich abscheidende Albumin kann unberücksichtigt bleiben, weil es sich vollständig in Fehling'scher Lösung löst. Bei der Berechnung des Zuckergehaltes ist zu berücksichtigen, dass Margarine ca. 15 % Wasser enthält. *A. Hasterlik.*

P. N. Raikow: Ueber das Vorkommen von chlorhaltigen organischen Verbindungen im Kottonöl und die Nichtexistenz von schwefelhaltigen Verbindungen in demselben. — Chem.-Ztg 1899, **23**, 769–770 und 802.

Verf. gelang es (diese Zeitschr. 1898, **1**, 642) vermittelst eines Phloroglucin-Vanillin-Gemisches Spuren von Schwefel in organischen Verbindungen nachzuweisen. Es lag nahe, mit Hülfe dieser Reaktion auch den Schwefelgehalt der Oele festzustellen. Thatsächlich gelang es auch im Kottonöl die charakteristische rothe Farbe zu erhalten, es zeigten jedoch weitere Versuche, dass nicht schwefelhaltige sondern chlorhaltige Verbindungen im Kottonöl jene charakteristische Rothfärbung hervorriefen.

Dupont hat aus dem Kottonöl eine schwefelhaltige organische Substanz isolirt. Da nun der Befund des Verf.'s mit dem von Dupont im Widerspruche stand, so untersuchte Verf. 4 Kottonölproben nach dem Dupont'schen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurde mehrere Stunden Wasserdampf durch 100 ccm Kottonöl geleitet und das Destillat mit Aether extrahirt. Aus dem Extrakte wurde der Aether verdunstet, worauf ca. $^1/_5$ ccm Oel zurückblieb. Dasselbe wurde mit reiner Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zur vollständigen Zerstörung gekocht, darauf durch ein nasses Filter filtrirt und mit Chlorbaryum geprüft. Es zeigte sich keine Spur von Schwefelsäure; demnach waren die 4 Kottonölproben als schwefelfrei zu erklären. Diese chlorhaltige Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Das untersuchte Oel enthält keine mit überhitztem Wasserdampf flüchtigen, schwefelhaltigen, organischen Verbindungen. Verf. gelang es nicht im Oliven- und Wallnussöl schwefelhaltige oder chlorhaltige Substanzen nachzuweisen, eine Beobachtung, welche mit der von William Fox und G. D. Riddick übereinstimmt. Dagegen konnte in Kolzaöl und im Huile de navette mit Hülfe des Dupont'schen Verfahrens Schwefel nachgewiesen werden. Verf. glaubt auf die Anwesenheit chlorhaltiger Verbindungen im Kottonöl ein Verfahren gründen zu können, um dieses Oel zu identificiren. In einem besonders konstruirten Apparat werden die Oele verbrannt und die Verbrennungsgase in Kalilauge aufgefangen. *A. Hasterlik.*

Varges: Ueber die Ursache der Bechi'schen Reaktion. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 706.

Dem Verf. fiel es bei Schmalzuntersuchungen häufig auf, dass der blinde Versuch mit Rapsölmischung (nicht schwefelfrei) und Bechi'scher Silbernitratlösung eine intensiv dunkle Färbung angenommen hatte und dass sich nach einigem Stehen sogar ein geringer Niederschlag gebildet hatte, beruhend auf Bildung von Schwefelsilber, dass dagegen Schmalzproben, die keinen Anhalt zu einer Beanstandung gaben und mit derselben Rapsölmischung und Bechi'schem Reagens versetzt waren, absolut keine Reaktion gaben; demnach muss das Schmalz die Bildung von Schwefelsilber verhindert haben. *A. Hasterlik.*

Alph. van Engelen: Zur Bechi'schen Probe. — Rev. intern. falsif. 1899, **12**, 90; Chem. Centrbl. 1899, II, 147.

Die Bechi'sche Probe, die zunächst nur für den Nachweis von Kottonöl in Olivenöl ausgearbeitet worden ist, wird jetzt auch zum Nachweise von Kottonöl in Schmalz, Margarine und Butter benutzt. Das Reagens wird in der verschiedensten Weise hergestellt, theils als konc. alkoholische Lösung von Silbernitrat, theils unter Zusatz von Aether, mit oder ohne Ansäuern mit Salpetersäure. Milliau benutzt zur Prüfung die abgeschiedenen Fettsäuren. Auch für dieses Verfahren sind zwei Variationen im Gebrauch, indem einmal die abgeschiedenen Fettsäuren mit heissem Wasser bis zum

Ausbleiben einer saueren Reaktion auf Lackmuspapier gewaschen werden, oder nur in kaltem Wasser. Verf. wollte feststellen, ob bei Fütterung von Kühen mit Baumwollsaatmehl Kottonöl in der Butter nachweisbar ist. Er benutzte vergleichsweise einmal als Reagens eine Lösung von 1 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, die dann mit 200 ccm absolutem Alkohol versetzt wurde (Reagens 1), oder eine Lösung von 1 g Silbernitrat, 250 ccm 98%-igem Alkohol, 40 ccm Aether und 0,2 Salpetersäure (Reagens 2). Das zu prüfende Fett wurde in dem gleichen Volumen Amylakohol gelöst, 1 ccm des Reagenses zugegeben und 15 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Mit dem ersten Reagens gab die fragliche Butter eine Färbung wie ein Kaffee- und Milchgemisch, mit dem zweiten Reagens eine citronengelbe Färbung. Die gleiche Färbung gab eine reine Handelsbutter. Ein frisches Kottonöl gab mit 1 ein Chokoladenbraun, mit 2 ein Hellbraun. Ein 5 Jahre altes Kottonöl gab mit 1 ein gelbliches Braun, mit 2 ein Strohgelb. Olivenöl gab mit beiden ein Strohgelb, Arachis- und Sesamöl mit beiden ein ganz schwaches Rosa. Darauf prüfte Verf. nach Milliau, indem er die abgeschiedenen Fettsäuren, theils nur mit kaltem Wasser, theils mit heissem Wasser auswusch. Die Fettsäuren wurden in ihrem 4-fachen Gewicht 92%-igen Alkohol gelöst, 1 ccm einer 30%-igen Silberlösung zugegeben und auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft. Im ersten Falle wurde eine Färbung nicht erreicht, im zweiten Falle zeigte sich eine aschgraue Färbung mit zahlreichen schwarzen Flecken, während Kottonöl hierbei schwarzbraun wurde. Hiernach scheint die Gegenwart freier Mineralsäuren, wie sie bei dem nur kalten Auswaschen unvermeidlich sein dürfte, die Reaktion zu verhindern. Verf. entscheidet die Frage auf Grund seiner Farbenreaktion nicht. Die fraglichen Butterproben hatten eine Reichert-Meissl'sche Zahl 22—24 und eine Hehner'sche Zahl 89—90. *A. Hasterlik.*

P. N. Raikow und **N. Tscherweniwanow:** Untersuchungen über die Farbenreaktionen von Bechi und Halphen zur Identificirung des Baumwollsamenöles. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1025—1028.

Verff. geben in ihrer vorliegenden Mittheilung eine vollständige Uebersicht über die an der ursprünglichen Bechi'schen Vorschrift von verschiedenen Forschern angewendeten Modifikationen, welche sich namentlich auf den Gehalt an freier Salpetersäure beziehen, sowie die Erfolge dieser Aenderungen. Ueber die Entstehungsursache der Bechi'schen Reaktion wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, die Resultate dieser interessanten Arbeit sind die folgenden: Vor Allem ist der Meinung, als ob es Kottonöle gäbe, welche die Bechi'sche Reaktion nicht geben, insofern entgegenzutreten, als, falls solche Oele wirklich existiren, dieselben auf künstlichem Wege gegen die Silbernitratprobe inaktivirt worden sind. Nach Wilson soll das Kottonöl seine Eigenschaft, sich mit Silbernitrat zu bräunen, vollständig verlieren, wenn man durch das Oel einige Tage lang Luft durchleitet. Versuche der Verff. haben ergeben, dass auch durch längere Behandlung mit Luft keine Aenderung in der Reaktionsfähigkeit eintritt. Die bei der Bechi'schen Reaktion aktive Substanz ist in Alkohol unlöslich und kann daher aus dem Kottonöl auch mit Alkohol nicht extrahirt werden. Experimentell wurde ferner festgestellt, dass die kleine Menge unverseifbarer Substanz des Kottonöles, die in Alkohol und Aether löslich ist, sich gegen das Bechi'sche Reagens ganz indifferent verhält, während die freien Säuren des Kottonöles die Bechi'sche Reaktion normal zeigen. Diese Thatsache stimmt mit den von Milliau, Tortelli und Ruggeri erhaltenen Resultaten überein, während sie der Behauptung Bechi's, dass die gereinigten freien Säuren des Kottonöles auf das Silbernitrat nicht einwirken, widerspricht.

Das Kottonöl verliert auch seine Aktivität nicht bei einer Behandlung mit gewöhnlichem Wasserdampf, dagegen geht dieselbe verloren, wenn man überhitzten Wasserdampf durchleitet, oder das Oel auf 210—220° erhitzt. Verff. konnten überdies konstatiren, dass die Aktivität des Oeles schon allmählich abnimmt, wenn man dasselbe auf 150° erhitzt. Ganz analog verhält sich das Oel bei der Halphen'schen Reaktion. Weiters wurden Versuche angestellt, um die Bedeutung der freien Salpetersäure und der relativen Menge des Silbernitrats für das Endresultat der Bechi'schen Reaktion zu ermitteln. Die Versuche bewiesen, dass die relative Menge des Silbernitrats bei sonst gleichen Bedingungen das Endresultat der Bechi'schen Reaktion stark beeinflusst. Dieser Einfluss zeigte sich deutlich in allen Fällen, einerlei ob die Prüfung bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Kolzaöl und Salpetersäure stattfand, und ob man reines Olivenöl oder ein Gemisch desselben mit Kottonöl untersucht. Aus den mit Wallnussöl besonders angestellten Versuchen ist zu ersehen, dass mit der Steigerung der relativen Menge des Silbernitrats bei sonst gleichen Umständen die Empfindlichkeit des Oeles gegen Silbernitrat sich sehr stark vermehrt, so dass auch reines Olivenöl und Wallnussöl, wohl in Folge sekundärer Reaktionen, auf die Silberlösung schwach oder stark einwirken. Die Einwirkung ist um so intensiver, je grösser die relative Menge des Silbernitrates ist. Auf eine ungenügende Beachtung der Salpetersäure- und Silbernitratmenge sind demnach die Widersprüche zurückzuführen, welche betreffs der Sicherheit und Empfindlichkeit der Bechi'schen Reaktion entstanden sind. Verff. kommen auf Grund ihrer zahlreichen Versuche zu dem Schlusse, dass von den verschiedenen Modifikationen der Bechi'schen Reaktion diejenige der italienischen „Wissenschaftlichen Kommission" das sicherste Resultat liefert.

Die Nachprüfung der Halphen'schen Reaktion zeigte auch hier eine grosse Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit der Probe; die von Soltsien gemachte Beobachtung, dass die Halphen'sche Reaktion durch Erhitzen des Gemisches auch im gewöhnlichen Wasserbade stattfindet, hat sich bestätigt. Es zeigte sich sogar die Erscheinung, dass die Reaktion stattfindet, wenn man das Reagensröhrchen, welches das Gemisch von gleichen Theilen Kottonöl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff enthält (derselbe muss 1 % Schwefel enthalten), einige Zeit dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Es folgt daraus, dass die Erhitzung bei der Halphen'schen Reaktion nicht eine Bedingung ist, sondern dass dadurch die Reaktion nur beschleunigt wird. Auch zeigten Versuche, dass die Anwesenheit von Amylalkohol keineswegs überflüssig ist; worin aber seine Wirkung besteht, konnte nicht ermittelt werden. Dass sie aber nicht ausschliesslich darin besteht, dass der Alkohol einen Theil des Schwefelkohlenstoffes längere Zeit in dem Gemische zurückhält und ihm dadurch die Möglichkeit verschafft, länger bei hoher Temperatur auf das Oel einzuwirken, beweist der Umstand, dass sein Einfluss auch dann noch bemerkbar ist, wenn die Reaktion in hermetisch verschlossenen Gefässen an der Sonne vor sich geht. Eine schwache Rothfärbung bei der Halphen'schen Reaktion kann unter Umständen auch allein durch Schwefelkohlenstoff hervorgebracht werden; um aber die charakteristische Rothfärbung dieser Reaktion zu erreichen, ist eine gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel erforderlich. Eine Steigerung des Schwefelgehaltes hat sich als nutzlos erwiesen; bei Anwesenheit von unbedeutenden Mengen Kottonöl in einem Oelgemisch wirkte sie sogar störend, indem die Empfindlichkeit der Reaktion abgeschwächt wurde. Auf Grund der Versuche mit der Halphen'schen Reaktion ist sonach zu erklären, dass sie am besten nach der Originalvorschrift ausgeführt wird, jedoch kann man die

Erhitzung ohne Nachtheil, dem Vorschlag von Soltsien entsprechend, im gewöhnlichen Wasserbade vornehmen. In hellen Oelen wird 0,5 % Kottonöl noch sicher nachgewiesen, diese Menge bildet die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion. *A. Hasterlik.*

C. Strzyzowski: Die Halphen'sche Reaktion und ihre Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollsamenöl. — Pharm. Post 1899, **28**, 736.

Auch die Versuche des Verf.'s haben die Brauchbarkeit der Halphen'schen Reaktion neuerdings bestätigt. Von Interesse ist besonders die Beständigkeit der Reaktion, welche Verf. veranlasste, kolorimetrische Mengenbestimmungsversuche zu machen. Die erzielten Resultate waren keineswegs ungünstige. Im Dunkeln aufbewahrt, hielten sich die charakteristischen Färbungen wochenlang. Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Methode so lange genau bleibt, als nicht Mischungen bezw. Fälschungen mit erhitztem Baumwollsamenöl vorliegen. Wurde dieses auf 200° erhitzt, so nimmt die Färbung ab und geht bei auf 250° erhitztem Kottonöl bis auf Rothgelb zurück. Grosse Beständigkeit zeigt der bisher unbekannte Träger der Halphen'schen Reaktion gegenüber Thierkohle. Selbst durch 10-stündiges Erhitzen auf 100° konnte derselbe durch Thierkohle nicht entzogen werden. Die Resultate seiner Versuche fasst Verf. in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Halphen'sche Reaktion ist für den Nachweis von Baumwollsamenöl ganz specifisch. 2. 3 % dieses Oeles können noch mit der Halphen'schen Reaktion im Olivenöl, Sesamöl, Leberthran und Schweineschmalz mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden. 3. Die genannte Reaktion gestattet ausserdem die Menge des Baumwollsamenöles, insofern dasselbe nicht über 200° erhitzt wurde, kolorimetrisch zu bestimmen. 4. Langsam bis auf 260° erhitztes Baumwollsamenöl giebt die Reaktion nicht mehr. *A. Hasterlik.*

J. Wauters: Nachweis von Kotton- und Sesamöl in Oelen, Butter, Schweineschmalz. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 404—416.

Die vorliegende Veröffentlichung enthält im Wesentlichen eine Nachprüfung der Halphen'schen Reaktion, deren Zuverlässigkeit durch den Verf. eine neue Bestätigung findet. Geringe Mengen von Kottonöl lassen sich im Olivenöl nicht immer mit absoluter Sicherheit nachweisen. Um gefärbte Oele zu entfärben verwandte Verf. eine sehr gut gereinigte Thierkohle bei einer allmählichen Temperatursteigerung bis zu 50° C. Die Reaktion ist proportional der Menge des vorhandenen Kottonöles, aber auch der Erwärmungsdauer. Ein Olivenöl mit Zusatz von 10 % Kottonöl gab die Reaktion sehr rasch, ebenso trat im Verlaufe einer halben Stunde eine Reaktion bei 1 % Kottonöl auf; selbst ein nur 1/4 % Kottonöl enthaltendes Olivenöl zeigte nach dreistündigem Erhitzen auf 100° eine deutliche Rosafärbung. Die Prüfung der Reaktion bei Schmalz ergab ebenfalls sehr günstige Resultate. Weitere Versuche über die Anwendbarkeit der Reaktion für Butter und Margarine führten zu der Erkenntniss, dass eine Entfärbung des Fettes mit Hilfe von Thierkohle nöthig ist, ehe man an die Ausführung der Halphen'schen Reaktion schreiten kann. Diese Vorsichtsmaassregel vorausgesetzt, liess sich ein Zusatz von 1/4 % Kottonöl in der Butter nachweisen. Es lag die Frage nahe, ob Butter von Kühen, welche mit Baumwollsamenölkuchen gefüttert wurden, die Halphen'sche Reaktion gibt. Verf. erhielt die Reaktion in allen Fällen, in welchen eine derartige Fütterung vorlag; die Reaktion blieb aus, wo eine Fütterung

mit Baumwollsamenölkuchen nicht stattgefunden hatte. Von besonderem Interesse ist die hierbei gemachte Beobachtung, dass bei Buttersorten, die mit Kottonöl versetzt worden waren, die unlöslichen Fettsäuren ungetrocknet die Halphen'sche Reaktion scharf zeigten, während dieselbe in bei 100° getrockneten Fettsäuren ausblieb.

Neben diesen Versuchen beschäftigte sich der Verf. mit einer Nachprüfung der Baudouin'schen Reaktion zum Nachweise von Sesamöl in Butter und Margarine. Die schon von anderen Forschern beobachteten Unsicherheiten dieser Reaktion bei Gegenwart gewisser Farbstoffe will Verf. dadurch beseitigt haben, dass er die Fette mit Thierkohle behandelte, wodurch eine Entfärbung künstlich gefärbter Butter und Margarine eintrat. Diese Entfärbung wurde durch eine 5 Minuten andauernde Behandlung erreicht und konnten sodann $^1/_4$ %-ige Sesamölzusätze mit Hilfe der charakteristischen Färbung nachgewiesen werden. Die Frage, ob mit Sesamölkuchen gefütterte Thiere eine sesamölhaltige Butter liefern, konnte Verf. auf Grund seiner Versuche im verneinenden Sinne beantworten.

Die Resultate seiner Versuche fasst Verf. in folgende Schlusssätze zusammen:

1. Die Reaktion von Halphen ist der Reaktion nach Bechi vorzuziehen. Sie giebt keine Roth- oder Rosafärbungen mit irgend einem anderen Fett oder Oel als Baumwollsamenöl. 2. Sie ist empfindlich und lässt einen Zusatz von $^1/_4$ % noch ermitteln; alte Oele geben die Reaktion ebenfalls. 3. Die Reaktion gewinnt an Sicherheit und Empfindlichkeit, wenn man das Fett in der Wärme mit wirksamer Thierkohle entfärbt. 4. Es ist eine vergleichende Bestimmung der zugesetzten Kottonölmengen möglich. 5. Die bei 100° getrockneten Fettsäuren geben die Reaktion nicht, dagegen tritt die Reaktion bei den nicht getrockneten Fettsäuren ein. 6. Das Kottonöl der Fütterung ist in der Butter nachweisbar, eine Veränderung der chemischen und physikalischen Konstanten findet jedoch nicht statt. 7. Thierkohle absorbirt nicht die farbgebende Substanz des Sesamöles, dagegen die künstlichen Farbstoffe der Butter und Margarine, besonders das Kurkuma. In dem entfärbten Fette sind Zusätze von $^1/_4$ % Sesamöl nachweisbar. *A. Hasterlik.*

F. Breinl: Neue Reaktionen des Sesamöles. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 647.

Die Furfurolreaktion des Sesamöles tritt nicht nur unter Mitwirkung von koncentrirter Salzsäure ein, sondern auch in Gegenwart anderer wasserentziehender Mittel. Da das Furfurol sich mit Phenolen, aromatischen Aminen, Eiweisskörpern etc. zu Verbindungen vereinigt, welche entweder direkt gefärbt sind, bezw. gefärbte Salze liefern oder durch Oxydation leicht in Farbstoffe übergeführt werden können, so lag die Vermuthung nahe, dass die Bildung der rothgefärbten Verbindung bei der Baudouin'schen Reaktion auf eine Aldehydkondensation zurückzuführen sei. Thatsächlich zeigte eine grosse Zahl aromatischer Aldehyde mit Sesamöl und koncentrirter Salzsäure eine deutliche Färbung der Säure. Aus den nach verschiedenen Richtungen hin angestellten Versuchen geht hervor, dass 1. viele Fette beim Schütteln mit koncentrirter Salzsäure allein schon rothe bis bräunliche Färbungen geben, durch welche die Furfurolreaktion eher beeinträchtigt wird, als die mehr bläulichen Töne, welche durch die obengenannten aromatischen Aldehyde hervorgerufen werden, 2. dass die alkoholischen Lösungen dieser Aldehyde sich auch am Licht Monate lang unverändert halten und aus diesem Grunde p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal zum Nachweis von Sesamöl sich besser eignen als Furfurol. *A. Hasterlik.*

F. Ulzer: Zur Kenntniss der Kokosfettsäuren. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, **6**, 203—204.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der leicht flüchtigen Fettsäuren der Kokosfette und zur Ermittelung der Quantität dieser Fettsäuren in den beiden Kokosfetten Palmin und Kunerol wurde das von Henriques angewendete Verfahren des Abdampfens, Trocknens und Wägens der neutralisirten Seifenlösung benutzt. Das mittlere Molekulargewicht ergab sich für die bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl abdestillirten, leichtflüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 123,3, bei Kunerol zu 121,5. Demgemäss konnten die Mengen dieser leichtflüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 2,09 %, bei Kunerol zu 2,02 % berechnet werden. Weitere Untersuchungen lehrten, dass das Kokosfett erheblichere Mengen von Palmitinsäure nicht enthält, dass hingegen der Gehalt der Kokosfettsäuren an Myristinsäure im Gegensatze zu den Angaben von Görgeys ein beträchtlicher ist. Auch konnte die Gegenwart von Oelsäure, welche bei der Oxydation Dioxystearinsäure liefert, mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der Jodzahl nach würde sich der Gehalt des Kokosfettes an Oelsäure zu ca. 10 % berechnen. Demnach enthält das untersuchte Kokosfett ca. 2,32 % Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren (hauptsächlich Kapronsäure und Kaprilsäure) und ca. 10,45 % Trioleïn, während der Rest der Hauptmasse nach aus Trilaurin und Trimyristin besteht, neben welchen Glyceriden auch etwas von demjenigen der Kaprinsäure zugegen ist. Das Vorkommen von Tripalmitin im Kokosfett ist zweifelhaft. *A. Hasterlik.*

D. Kryloff: Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles aus Cedernnüssen. — Chem. News 1899, **80**, 113; Chem. Centrbl. 1899, I, 592.

Verf. untersuchte eine fabriksmässig hergestellte Probe von sibirischem Cedernnussöl. Dasselbe stellte eine strohgelbe, dicke Flüssigkeit vor, vom spec. Gew. 0,9326. Bei 20° erstarrt dieselbe. Die Elaïdinprobe zeigt die Anwesenheit einer geringen Menge von Oleïn, die Jodzahl beträgt 149,5—150,5, die Reichert-Meissl'sche Zahl 2,0, die Hehner'sche Zahl 93,33, der Verseifungskoëfficient 191,8 und der Säurekoëfficient 1,09. Die aus dem Oele ausgeschiedenen Säuren geben einen krystallinischen Niederschlag, welcher gereinigt den Schmelzpunkt 63° zeigt und der Elementaranalyse nach Palmitinsäure ist. Das Filtrat wurde mit Kaliumpermanganat behandelt und gab durch fraktionirte Krystallisation: 1. Körper vom Schmelzpunkt 165°, der Analyse nach Tetraoxystearinsäure, welche von A. N. Reformatzky aus Leinöl erhalten wurde. 2. Einen Körper vom Schmelzpunkt 140°, welcher vom Verf. als Dioxystearinsäure angesprochen wird. Somit unterscheidet sich das Oel wenig vom Lein-, Hanf- und anderen fetten Oelen und ähnelt nach der Quantität der ungesättigten Säuren dem Leinöl; auch die Menge der darin enthaltenen Leinölsäure stellt dieses Oel in technischer Hinsicht den trocknenden Oelen gleich. *A. Hasterlik.*

Hans Kreis: Zur Kenntniss der Bishop'schen Sesamölreaktion. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 802—803.

Ambühl zeigte, dass bei der Reaktion nach Baudouin mit einem alten stark ranzigen Sesamöl statt der weinrothen eine indigoblaue Farbe erhalten werde. Verf. machte gelegentlich die gleiche Beobachtung und giebt für die Erscheinung folgende Erklärung: Die beobachtete blaue Farbe ist eine Mischfarbe aus der normalen Rothfärbung nach Baudouin und der von Bishop entdeckten, beim Schütteln alter Sesamöle mit koncentrirter Salzsäure (1,19) sich einstellenden Grünfärbung. Diese Grün-

färbung tritt auch ein, wenn man ranzige Fette mit frischem Sesamöl und koncentrirter Salzsäure einwirken lässt. So zeigte ein altes Olivenöl mit der Säure allein keine Farbenveränderung, wurde aber dieses Olivenöl mit dem gleichen Volumen eines frischen Sesamöles (das für sich allein mit Salzsäure ebenfalls nicht reagirt) vermischt, so trat Grünfärbung beim Schütteln mit Salzsäure sofort auf. Die gleiche Erscheinung wurde bei einer talgigen Butter und einem alten Schweinefett beobachtet. *A. Hasterlik.*

F. Utz: Sesamöl und Margarine. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 28—29 und 38—39.

Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur.

Patente.

Schmalz-Raffinerie-Aktiengesellschaft vorm. Ernst Reye in Hamburg: Verfahren zur Entfärbung von Schmalz. D.R.P. 105 671 vom 29. März 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 107.

Zur Entfärbung des Schmalzes wird in dasselbe, nachdem es verflüssigt ist, bei einer Temperatur von 75—80° Chlorcalciumpulver eingeführt. Das Gemisch wird stark durchgearbeitet und alsdann in eine Filterpresse gebracht, mittelst welcher das Chlorcalcium zusammen mit den färbenden Eisensalzen aus dem Gemisch ausgeschieden wird.

Otto Schmidt in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von gemischten Glyceriden der Fettsäuren. D.R.P. 107 870 vom 27. November 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 342. (Zusatz zum Patente 102 539 vom 22. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 383).

An Stelle der Glyceride der flüssigen Fettsäuren werden der Margarine gemischte Glyceride zugesetzt, bei welchen die Hydroxyle des Glycerins theils durch die Säureradikale der flüchtigen, theils der höheren Fettsäuren ersetzt wird.

Phil. Schach in Freimersheim bei Alzey: Verfahren zum Emulgiren von Fett und Milch. D.R.P. 106 729 vom 22. Mai 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 342.

Die Emulsion von Fett und Milch wird dadurch bewirkt, dass die beiden Stoffe getrennt und zwar das Fett in heissem und die Milch in kaltem Zustand einem Centrifugalapparat zugeführt werden. Im letzteren werden sie in einen feinen Strahl vertheilt bezw. in der Weise zerstäubt, dass die beiden Stoffe sich bei dem Aufeinandertreffen innig verbinden, wodurch ein vom Kochgeschmack freies Produkt erzielt wird.

A. Dubuisson in Schaerbeck-les-Bruxelles: Apparat zum Erwärmen und Sterilisiren von Fetten, Butter und dgl. D.R.P. 107 372 vom 28. Januar 1899. — Patentbl. **1900, 21, 342.**

Der Apparat besteht aus 2 durch Flanschen zu verbindenden Kasten. In jeden derselben ist ein zickzackförmiges Blech so eingelegt, dass bei der Zusammensetzung der beiden Theile ein Kanal gebildet wird, in welchem die Butter oder das Fett während des Durchfliessens erhitzt wird. Ein Aufklappen der beiden Kastenhälften ermöglicht ein leichtes Reinigen des Kanals. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Butter, Speisefette und Oele.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Reichsgerichts-Urtheil vom 25. März 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **5**, 2*—3*.

In dem Verkauf von aus Milchbutter und Margarine hergestellter Mischbutter als reiner Naturbutter konnte, auch wenn nicht, wie in einem Einzelfalle geschehen war, noch ein besonderer Garantieschein über die Qualität der Waare ausgestellt war, die Vorspiegelung einer

falschen in Verbindung mit der Unterdrückung einer wahren Thatsache ohne Rechtsirrthum angenommen werden. Die Annahme einer Vermögensbeschädigung aber habe der Vorderrichter darauf gestützt, dass, da der Preis reiner bester Butter im Grosshandel damals nur etwa 0,90 M. für das Pfund betragen habe, der dem Angeklagten gezahlte Preis von 1,05 bis 1,15 M. für reine beste Butter angemessen gewesen sei, während Margarine damals nur 0,50 bis 0,60 M. das Pfund gekostet, die verkaufte Mischbutter also einen Minderwerth von mindestens 0,10 M. für das Pfund gehabt habe.

Hamburg. Rechtsprechung: Urtheil des Oberlandesgerichts zu Hamburg betr. verfälschte Butter vom 28. November 1895. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 5, 19*—20*.

Die sogenannte Reichert-Meissl'sche Zahl war bei einer bestimmten Waare von einem Sachverständigen auf 20,6, von einem anderen auf 22,75 festgestellt worden; ersterer hatte auf einen Gehalt von 30% fremder Fette, letzterer auf Nichtverfälschung geschlossen. Das Hamburger Schöffengericht hatte im Hinblick auf diese Differenz die Entscheidung der Frage, ob die Butter fremde Fette enthalte, für unmöglich erachtet, weil in der Wissenschaft noch keine Einigung darüber erzielt sei, welche Reichert-Meissl'sche Zahl als die unterste Grenze für die Annahme einer nicht vorgenommenen Verfälschung mit Fremdfetten anzusehen sei, und die Angeklagten freigesprochen. Das Oberlandesgericht konnte darin einen Rechtsirrthum nicht erkennen. Weiter führte dasselbe hinsichtlich des Vorwurfs, der von den Angeklagten verkauften oder feilgehaltenen Pack- oder Mischbutter seien übermässige Mengen Wasser zugesetzt gewesen, aus, dass das Berufungsgericht zwar objektiv die Fälschung für dargethan halte, auch annehme, dass die Angeklagten bei Herstellung der Butter wissentlich den Wasserzusatz theils selbst bewirkt, theils durch ihre Angestellten hätten ausführen lassen. Dagegen sei nicht als nachgewiesen erachtet, dass die Verfälschung zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr geschehen, und ebenso wenig, dass die fraglichen Buttersorten unter Verschweigung der objektiv vorhandenen Verfälschung verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilgehalten seien. Den Mangel der Täuschungsabsicht folgere das Urtheil daraus, dass die Angeklagten die Butter offen mit einem ihre Eigenschaft klarstellenden Ausdruck als Pack-, Einschlag- oder Faktoreibutter bezeichnet hätten und des guten Glaubens gewesen seien, die Abnehmer seien über das Wesen der Butter nicht im Zweifel, würden auch das so bezogene Produkt nicht schlechthin als Butter weiter verkaufen. Von der Staatsanwaltschaft sei zwar geltend gemacht, dass die Grundsätze des „dolus eventualis" nicht berücksichtigt seien, und die Strafbarkeit schon geboten sei, wenn die Angeklagten die Täuschung des Publikums auch nur als möglich vorausgesehen und so mittelbar gewollt hätten. Aber gerade diese Willensrichtung habe das Berufungsgericht ebenfalls verneint, indem es als nicht nachgewiesen erklärt habe, dass den Angeklagten bekannt gewesen sei, die Butter werde von den Zwischenhändlern ohne eine die Täuschung ausschliessende Bezeichnung weiter verkauft werden. Demnach könne weder von einer Verfälschung zum Zwecke der Täuschung, noch von einem Feilhalten unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung die Rede sein, am allerwenigsten dürften die Angeklagten für einen bloss als möglich gedachten späteren Missbrauch ihres Produktes oder für eine seitens der Zwischenhändler demnächst vorgenommene Täuschung verantwortlich gemacht werden.

Preussen. Rechtsprechung. Urtheil des Kammergerichts betr. Verkauf von Margarine vom 1. December 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 31*—32*.

Ein Kolonialwaarenhändler hatte den Kübel, aus dem Margarine verkauft wurde, und der mit dem vorgeschriebenen rothen Streifen und der Inschrift „Margarine" versehen war, in einem hinter dem Ladenraum befindlichen Korridor so aufgestellt, dass die im Laden befindlichen Käufer weder den rothen Streifen, noch die Inschrift, ja nicht einmal den Kübel sehen konnten. Er war deshalb vom Landgericht I Berlin aus §§ 2 [1] und 18 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 für schuldig befunden, wurde dagegen vom Kammergericht freigesprochen. Das Gesetz fordere im § 2 [1] nur die in die Augen fallende Art der Signirung in Rücksicht auf das Gefäss oder die Umhüllung selbst derart, dass, wenn das Gefäss oder die Umhüllung sichtbar sei, auch

die Signirung sofort in die Augen falle, nicht aber auch, dass die Gefässe und äusseren Umhüllungen, in denen Margarine pp. verkauft oder feilgehalten würden, mit Rücksicht auf den Raum, in dem sich die Gefässe befänden, an einer augenfälligen Stelle aufgestellt würden. Dasselbe gelte von dem bandförmigen rothen Streifen. Während im § 4 Bestimmungen darüber getroffen würden, in welchen Räumen die Gefässe mit Margarine aufbewahrt und deren Inhalt feilgeboten werden könne, enthalte § 2[1] nur Bestimmungen über die Gefässe selbst. Gegen letztere liege eine Zuwiderhandlung nicht vor, inwieweit dies bezüglich des § 4 der Fall sei, stehe nicht zur Entscheidung.

Urtheil des Oberlandesgerichts zu Hamburg betr. verfälschte Butter vom 16. December 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 21*.

Ein Fettwaarenhändler war wegen Feilhaltens und Verkaufs von 22,44 % Wasser enthaltender, als Pack- oder Einschlagbutter erworbener Butter als „Butter" schlechtweg aus § 11 NMG. verurtheilt worden. Den der Verurtheilung zu Grunde liegenden Ausführungen, dass eine stark mit Wasser versetzte Butter verfälschte Butter sei und daher weder unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft, noch unter der zur Täuschung geeigneten Bezeichnung „Butter" feilgehalten werden dürfe, trat das Oberlandesgericht bei. Auch die Feststellung treffe zu, dass der Angeklagte die näher bezeichneten Handlungen fahrlässig begangen habe, weil er, der Einschlags- oder Packbutter eingekauft und als Händler habe wissen müssen, dass solche Butter oft mehr als 20 % Wasser enthalte, dieselbe nicht ohne vorgängige Prüfung hätte feilhalten dürfen. Allerdings sei das Unterlassen einer Prüfung an sich nichts Strafbares, aber das fahrlässige Feilhalten verfälschter Waare unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung sei strafbar. Das Unterlassen vorheriger Prüfung sei also nur insofern bedeutsam, als es das Feilhalten unter täuschender Bezeichnung zu einem fahrlässigen stempele.

Mineralwässer.

Preussen. Reg.-Bez. Kassel. Polizei-Verordnung betr. Herstellung von Mineralwässern vom 30. September 1899. — Amtsbl. 1899, 284—286; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 112—113.

Die Herstellungsräume müssen gut gelüftet, geräumig und genügend hell sein (§ 1). Wasser aus öffentlichen Leitungen, Brunnen oder Quellen darf nur benutzt werden, wenn es vor Verunreinigungen geschützt und bei der Untersuchung als einwandfrei befunden ist. Sonst darf nur destillirtes Wasser Verwendung finden (§ 2). Die Salze und chemischen Präparate müssen die im Deutschen Arzneibuche vorgeschriebene Reinheit haben (§ 3). Alle Apparate, in denen ein den gewöhnlichen Luftdruck übersteigender Druck hervorgebracht wird, müssen aus widerstandsfähigem, innen stark verzinntem Material hergestellt, die Entwicklungs-, Misch-, Ausschank- und Expansionsgefässe so beschaffen sein, dass ihr Inneres genau besichtigt werden kann; der Maximaldruck muss auf den Apparaten deutlich angegeben sein (§ 4). Die Misch- und Expansionsgefässe sind mit Manometer und Sicherheitsventil von mindestens 15 mm weiter Oeffnung, sowie einer Vorrichtung zur Anbringung des amtlichen Kontrollmanometers zu versehen (§ 5). Bei Anlage mit flüssiger Kohlensäure muss zwischen Mischgefäss und Kohlensäureflasche ein Expansionsgefäss von mindestens 100 Litern Rauminhalt eingeschaltet oder die Kohlensäureflasche mit gutem Reducirventil versehen sein (§ 6). Bei Erzeugung der Kohlensäure durch Magnesit, Kreide, Schwefel- oder Salzsäure müssen wenigstens 2 mit schwacher Sodalösung und Wasser gefüllte Waschflaschen vorhanden sein (§ 7). Die Verzinnungen und Verbindungsstücke der Apparate müssen den Vorschriften des Blei-Zinkgesetzes vom 25. Juni 1887 entsprechen (§ 8). Zum Beginn des Betriebes bedarf es einer polizeilichen Genehmigung (§ 9). Die Apparate müssen vor der ersten Inbetriebnahme und darauf alle 2 Jahre in näher angegebener Weise auf die Beschaffenheit ihrer Verzinnung durch Probeentnahme von der Polizeibehörde und alle vier Jahre auf ihre Widerstandsfähigkeit durch einen Sachverständigen geprüft werden. Die Prüfung der Verzinnung hat sich auch auf diejenigen metallenen Gefässe und Leitungen, in denen die kohlensäurehaltigen Wässer zum Ausschank ausserhalb der

Fabrikationsstätte gelangen, sowie auf die Destillirapparate zu erstrecken (§§ 10, 11). Zur Reinigung und Spülung der Apparate und Flaschen darf nur Wasser der in § 2 bezeichneten Art verwandt werden. Flaschen mit festen Niederschlägen sind auszuschliessen. Die Verwendung von Schrot zum Flaschenreinigen ist verboten. Vor dem jedesmaligen Beginn der Tagesarbeit sind die Mischgefässe mit einwandfreiem Wasser auszuspülen (§ 12). *A. Würzburg.*

Litteratur.

Hanausek, Dr. T. F., k. k. Professor: Lehrbuch der technischen Mikroskopie. In 3 Lieferungen. 1. Lieferung Gr. 8° mit 101 in den Text gedruckten Figuren. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1900. Preis der Lieferung geh. 5,00 M.

Der auf dem Gebiete der angewandten Mikroskopie reich erfahrene Verfasser, dessen Leistungen allgemein anerkannt werden, hat mit der Bearbeitung eines Lehrbuches der technischen Mikroskopie einem dringenden Bedürfnisse entsprochen, indem seit Wiesner's im Jahre 1867 erschienener Einführung in die technische Mikroskopie keine litterarische Leistung auf diesem Gebiete hervorgetreten ist. Was bis jetzt uns in der vorliegenden ersten Lieferung gegeben wird, ist sehr befriedigend und lässt eine gediegene Leistung erwarten.

Die erste Lieferung schliesst ein: 1. Theil: Das Mikroskop und die mikroskopische Untersuchung, mikroskopische Zeichenapparate und Reagentien einschliessend, in sehr knapper, klarer Darstellung auf 22 Druckseiten. 2. Theil: Mikroskopie der wichtigsten Typen technischer Rohstoffe, Stärke (Inulin), Stärkesorten, vegetabilische Faserstoffe, Haare, Cellulose, Baumwolle, Pflanzendunen, Pflanzenseiden, Flachs, Hanf, Jute, Gambohanf, Sunn, Hopfenfaser, Nesselfasern, Tapafaser (Papiermaulbeerbaum), Manilahanf, Pita, Sisalhanf, Neuseeländer Hanf. Es folgt das wichtige Kapitel der mikroskopischen Untersuchung des Papieres in gründlicher, vorzüglicher Darstellung. Das 3. Kapitel bilden die thierischen Faserstoffe, Wolle, Kuhhaare, Kameelhaare, Kunstwolle, Seide (einschliesslich künstliche Seide), an welche sich wieder ein für den in der Praxis stehenden Vertreter der Mikroskopie sehr werthvolles Kapitel anreiht: „Die mikroskopische Untersuchung der Gewebe", in welchem, was als sehr zweckmässig betont werden muss, Beispiele von Untersuchungen aus der Praxis aufgenommen wurden. Am Schlusse der Lieferung beginnt das 4. Kapitel Stamm und Wurzel.

Die Verlagsbuchhandlung hat für entsprechende würdige Ausstattung Sorge getragen, 105 Darstellungen mikroskopischer Objekte in scharfer Charakteristik aufgenommen. Der Inhalt der vorliegenden ersten Lieferung lässt überall bei der Darstellung den erfahrenen Sachverständigen erkennen, der kritisch sondert und das Wissenswerthe in den Vordergrund zu drängen weiss, wodurch die Berechtigung erreicht wird, dem Werke Anerkennung auszusprechen. Möge ein beschleunigtes Erscheinen der zu erwartenden Lieferung Gelegenheit geben, die anerkennende Kritik zu bestätigen. *A. Hilger.*

Rupp, Gustav, Professor, Laboratoriumsvorstand der Grossherzogl. Badischen Lebensmittelprüfungsstation der Technischen Hochschule in Karlsruhe: Die Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen. Praktisches Handbuch für Chemiker, Medicinalbeamte, Pharmaceuten, Verwaltungs- und Justizbehörden etc. Zweite neubearbeitete und vermehrte Auflage. 8°. Mit 122 in den Text gedruckten Abbildungen und vielen Tabellen. Heidelberg. Carl Winter's, Universitäts-Buchhandlung. 1900. Preis geb. 7,00 M.

Im Jahre 1893, in einer Zeit, in welcher die Erfahrungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie noch nicht so weit vorgeschritten waren, erschien die erste Auflage. Die nun vorliegende zweite vermehrte und kritisch verbesserte Auflage hat der Verfasser mit Würdigung der erweiterten Gesetzgebung, der gewonnenen Kritik und Erfahrung bei Untersuchung und Beurtheilung der Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände bearbeitet und dadurch dem fertigen

Vertreter der Nahrungsmittelchemie, sowie dem Jünger auf diesem Gebiete eine übersichtliche, kurzgefasste Darstellung des Wissenswerthen bezüglich der Untersuchung, der Beurtheilung und Gesetzgebung der gesammten Materie geschaffen, welche Gegenstand der Thätigkeit des Vertreters der angewandten Chemie für Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände werden kann. Der Inhalt des mit Abbildungen ausgestatteten Werkes, welcher auf 472 Druckseiten vertheilt ist, schliesst 33 Abschnitte ein, deren Wesen hier kurze Erwähnung in der gewählten Reihenfolge finden dürfte:

Milch, Butter, Käse, Trinkwasser, Mineralwasser, Wein, Obstwein, Bier, Branntwein, Essig, Hefe, Mehl, Brot, Konditoreiwaaren, Kakao und Chokolade, Zucker, Honig, Kaffee, Cichorie, Thee, Konserven, Gewürze, Kokosnussbutter, Kunstbutter, Schweinefett, Speiseöle, Luft, Geheimmittel, Ausmittelung von giftigen Metallsalzen, Pflanzenalkaloiden und anderen Arzneistoffen, Gebrauchsgegenstände, Petroleum, Reagentienlösungen, Anhang (Gesetzgebungen über Verkehr mit Butter, Käse, mit Saccharin etc.).

Der Verfasser, dem eine langjährige Erfahrung zur Seite steht, hat in der Darstellung und Kritik mit vielem Geschick gearbeitet, wenngleich dieser Ausspruch nicht auf alle Abschnitte angewendet werden kann, wie z. B. der Abschnitt Bier, Nachweis von giftigen Metallsalzen, Alkaloiden und Arzneistoffen Unvollkommenheiten in Kritik und Inhalt erkennen lässt. Eingedenk der Schwierigkeit, das gewaltige Material entsprechend zu sondern, im Bewusstsein, möglichst kurz und mit Beseitigung des Unwesentlichen Darstellung und Kritik zu üben, werden jedoch kaum Ungleichheiten in der Behandlung vermieden werden können. Rupp's Untersuchung der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände wird in der 2. Auflage von allen Interessentenkreisen begrüsst werden und nicht allein vom Fachmanne, sondern auch vom Medicinalbeamten, Vertretern der Polizei und der Verwaltung als Nachschlagebuch die gebührende Beachtung finden. *A. Hilger.*

Kellner, Dr. O., Hofrath, Prof., Vorsteher d. Kgl. landw. Versuchsstation in Möckern: Untersuchungen über den Stoff- und Energie-Umsatz des erwachsenen Rindes bei Erhaltungs- und Produktionsfutter, ausgeführt in den Jahren 1895—1898. 8°. 474 S., Verlag von Paul Parey, Berlin. Zugleich als Bd. 53 der „Landw. Versuchsstationen" in demselben Verlage.

Die vorliegenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung der in den „Landw. Versuchsstationen" 1896, **47**, 275 und 1898, **50**, 245 veröffentlichten Versuche über den Stoff- und Energieumsatz volljähriger Ochsen bei Erhaltungsfutter, sowie über den Energiebedarf gemästeter Ochsen, welche Veröffentlichungen in Sonderausgaben zu beziehen sind.

Den Nahrungsbedarf des Menschen nach Wärmeeinheiten oder Energiewerthen zu bemessen, war man nach dem Vorgange M. Rubner's und Anderer schon lange gewöhnt. Der auf dem Gebiet der Thierfütterung rühmlichst bekannte Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, diese Verhältnisse auch für die landw. Nutzthiere zu ermitteln und ist dabei von erweiterten Gesichtspunkten ausgegangen; die hierbei erzielten Ergebnisse lassen aber einen Rückschluss auf die menschliche Ernährung zu und haben deshalb auch für den Nahrungsmittelchemiker nicht geringes Interesse.

Als „physiologischen Nutzeffekt" des Futters bezeichnet Verf. diejenige Menge von Wärme bezw. Energie, welche aus dem verdaulichen Theile des Futters für die Zwecke des thierischen Organismus verfügbar wird. Um diese Werthe zu erhalten, bestimmte er mit Unterstützung mehrerer Mitarbeiter zunächst die Verbrennungswärme des Futters und des Kothes und berechnete aus diesen Grössen den Wärmewerth der verdauten organischen Substanz. Hiervon ist aber noch, um den wahren Nutzeffekt zu finden, diejenige Menge potentieller Energie in Abzug zu bringen, welche den Körper in den unvollständig oxydirten Ausscheidungsstoffen im Harn und den gasigen Ausscheidungen, Methan und Wasserstoff, durch den Darm unausgenutzt verlässt.

Die Verbrennungswärme der Einnahmen und Ausgaben des Thieres wurden mit dem Stohmann-Berthelot'schen Kalorimeter, die gasigen Ausgaben mit Hülfe des v. Pettenkofer'schen Respirationsapparates festgestellt.

Der Verf. und seine Mitarbeiter prüften nach dieser Richtung auch einzelne Nährstoffe, nämlich Kleberproteïn, Erdnussöl, Stärkemehl und Strohstoff (ausgezogenes Stroh, also im Wesentlichen Rohfaser) und fanden für diese:

Futterstoff	Wärmewerth von 1 g verdauter organischer Substanz kal.	Hiervon gingen über in den Harz %	Hiervon gingen über in das Methan %	Gesammtverlust %	Physiologischer Nutzeffekt von 1 g verdauter organ. Substanz kal.	Isodyname Werthe, wenn Stärkemehl = 100 gesetzt wird
Stärkemehl . .	4183	—	10,1	10,1	3760	100
Strohstoff . .	4247	—	14,0	14,0	3651	103
Erdnussöl . .	8821	—	—	—	8821	43
Kleberproteïn .	6148	19,3	—	19,3	4958	76

Hieraus ist ersichtlich, dass sich Kleberproteïn und Erdnussöl an der Methangährung nicht betheiligen; man sieht aber auch, dass der vorwiegend aus Dextrosanen und Pentosanen bestehende Strohstoff nahezu mit dem Stärkemehl, dem Anhydrid der Dextrose, isodynam ist; die seiner Zeit von Tappeiner ausgesprochene Ansicht, wonach die Cellulose im Thierkörper ganz oder doch vorwiegend der Methangährung anheimfallen und keinen Nährwerth haben soll, besteht hiernach nicht zu Recht. Beim Menschen hat man gefunden, dass 100 Theile Fett mit rund 240—250 Theilen Kohlenhydraten im Allgemeinen isodynam sind; hier stellen sich annähernd dieselben Beziehungen heraus, nämlich 100 Theile Erdnussöl isodynam mit 235 Theilen Stärkemehl und 242 Theilen Strohstoff (vorwiegend Cellulose). Im Uebrigen stellt sich der physiologische Nutzeffekt der einzelnen Nährstoffe beim Menschen etwas anders wie hier beim Rind. Je 1 g Nährstoff hatte physiologischen Nutzwerth:

	Proteïn	Fett	Kohlenhydrate
Beim Menschen nach Rubner	4,10 Kal.	9,30 Kal.	4,10 Kal.
Beim Rind nach Kellner	4,96 -	8,82 -	3,71 -

O. Kellner hat aus seinen Versuchen weiter beobachtet, in welchem Umfange die genannten Nährstoffe sich an dem Ansatz von Fleisch und Fett in Thierkörpern betheiligt haben. Darnach wurde von der den Thieren zugeführten nutzbaren Energie der Nährstoffe folgender Procentsatz im Mittel für den Ansatz verwerthet:

Stärkemehl	Strohstoff	Erdnussöl	Kleberproteïn
58,9 %	63,1 %	56,3 %	45,2 %

Das verdaute Erdnussöl gelangte hiernach keineswegs vollständiger zum Ansatz als die Kohlenhydrate; vielmehr verfällt ein erheblicher Theil desselben der Oxydation.

Das Stärkemehl geht bestimmt zum Theil in Fett über und vollzieht sich dieser Umsatz im Durchschnitt der Versuche nach folgender Gleichung:

100 g Stärkemehl + 38,69 g Sauerstoff = 3,17 g Methan + 23,40 g Wasser + 88,77 g Kohlensäure + 23,34 g Fett.

Der verdauliche Theil des Strohstoffs besitzt keineswegs einen geringeren Produktionswerth als der verdauliche Theil des Stärkemehls; er schützt nicht nur das Proteïn vor Zerfall, sondern nimmt auch an der Fettbildung theil; das gilt sowohl für den dextrosan- als pentosanhaltigen Antheil des Strohstoffes. Dieses Ergebniss legt zum ersten Male die Bedeutung der Pentosane für die Ernährung in überzeugender Weise dar. Das Kleberproteïn hat nicht nur indirekt den Fettansatz im Körper gesteigert, sondern ist ausser für Körperproteïn zu einer Quelle von Körperfett geworden.

Man sieht aus diesem kurzen Ueberblick, welche ausserordentlich wichtigen Ergebnisse die Versuche Kellner's auch für die allgemeine Ernährungsfrage zu Tage gefördert haben. Die Versuche sind ebenso umsichtig als äusserst sorgfältig ausgeführt, so dass sie als Muster und Grundlage für thierphysiologische Versuche bezeichnet werden können. Seit den ersten

Arbeiten von W. Henneberg und Mitarbeitern in Weende, und seit dem Heimgange G. Kühn's sind derartige mustergültige Versuche auf thierphysiologischem Gebiet selten geworden. Unsere schnelllebige Zeit hascht nach äusseren Erfolgen und ist wenig dankbar für solche mühselige und langwierige Arbeiten. Des aufrichtigen Dankes der unterrichteten Fachgenossen kann aber der Verf. gewiss sein. Mögen seine wichtigen Forschungen auch in anderen und weiten Kreisen die richtige Würdigung finden. *J. König.*

Bujard, Dr. A. und **Baier, Dr. E.:** Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtlichen Chemie und anderen Zweige der öffentlichen Chemie. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. Zweite umgearbeitete Auflage. 8° XXIII und 454 Seiten nebst Anhang 155 Seiten. Berlin, Julius Springer 1900. Preis geb. 10,00 M.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Preisausschreiben des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege betr. Aufsätze über: „Das Bedürfniss grösserer Sauberkeit im Kleinvertrieb von Nahrungsmitteln".

In der vorjährigen Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege hat Herr Prof. Dr. Heim-Erlangen einen Vortrag gehalten über: Das Bedürfniss grösserer Sauberkeit im Kleinvertrieb von Nahrungsmitteln.

Um die Aufmerksamkeit weitester Kreise auf diese in hohem Grade wichtige Frage zu lenken, wünscht der Ausschuss des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege auf dem Wege des Preisausschreibens eine grössere Zahl von Aufsätzen über diesen Gegenstand zu erhalten, welche sich zur Aufnahme in die Unterhaltungs-Tagespresse oder auch zur Aufnahme als Lesestück in deutsche Volksschullesebücher eignen. Diese Aufsätze sollen 1. kurz sein (2—3 Druckseiten zu je ca. 400 Worten), 2. für Volksschullesebücher dem Fassungsvermögen von Schulkindern im Lebensalter von 9—14 Jahren angepasst sein und 3. auf die verschiedenen in dem Vortrag von Prof. Heim berührten Punkte sich beziehen.

Es sollen Preise von 50 bis 100 Mark für den einzelnen Aufsatz, im Gesammtbetrag von 2000 Mark, vergeben werden.

Das Preisrichteramt werden ausüben die Herren: Dr. Erwin v. Esmarch, Professor der Hygiene in Göttingen, Dr. Ludwig Heim, Professor der Hygiene in Erlangen, Dr. E. Lent, Geh. Sanitätsrath in Köln, Dr. Matthias, Geh. Regierungsrath und vortragender Rath im Kgl. Preussischen Kultusministerium in Berlin und Dr. A. Spiess, Geh. Sanitätsrath und Stadtarzt in Frankfurt a. M.

Die von den Preisrichtern eines Preises würdig erkannten Aufsätze werden Eigenthum des Vereins, welcher die preisgekrönten Aufsätze in Druck veröffentlichen und den Herausgebern von Unterhaltungs-Tageblättern und von Schullesebüchern zum Abdruck kostenfrei zur Verfügung stellen wird.

Die Aufsätze sind bis zum 1. Oktober 1900 an den ständigen Sekretär des Vereins, Geh. Sanitätsrath Dr. Spiess in Frankfurt a. M., kostenfrei einzusenden, von welchem Abdrücke des Vortrages von Prof. Heim nebst der sich daran schliessenden Diskussion in einem oder mehreren Exemplaren auf Ansuchen kostenfrei bezogen werden können. Der Name des Verfassers eines einzusendenden Aufsatzes ist in einem mit einem Kennwort versehenen verschlossenen Briefumschlag der mit dem gleichen Kennwort versehenen Handschrift beizufüg--

Schluss der Redaktion am 13. Juni 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. Juli. Heft 7.

Ueber die Untersuchung und Beurtheilung von Limonade-Essenzen.

I. Citronen- und Pomeranzen-Essenz.[1]

Von

Prof. Dr. **Neumann Wender** und Universitäts-Assistent **Georg Gregor**.

Der mächtige Aufschwung, den die Industrie der flüssigen Kohlensäure in den letzten Jahren genommen, hat wesentlich dazu beigetragen, dass die Erzeugung moussierender Getränke vereinfacht und verallgemeinert wurde. Auch der mit grosser Energie und nicht zu leugnendem Erfolge aufgenommene Kampf gegen den Missbrauch alkoholischer Getränke kann mit als Ursache angesehen werden, dass der Verbrauch kohlensäurehaltiger Erfrischungsgetränke von Jahr zu Jahr steigt.

Mit der Zeit hat sich auch eine besondere Art von moussirenden Getränken herausgebildet, die in Folge ihres guten Geschmackes und der erfrischenden Wirkung immer weitere Verbreitung findet, so dass heute schon der Verbrauch sich nach Millionen Flaschen täglich beziffert.

Früher wurde zur Geschmacksverbesserung dem reinen mit Kohlensäure imprägnirten Wasser ein aus Früchten gewonnener Syrup (meist Himbeersyrup) unmittelbar vor dem Genusse beigemischt. Die an den Ort gebundene, umständliche Manipulation wurde bald dadurch vereinfacht, dass die kohlensauren Wässer schon in der Fabrik mit den Fruchtsäften vermischt und als „Brauselimonaden" in den Verkehr gebracht wurden.[2] Die Verwendung des aus den Früchten direkt erzeugten Fruchtsyrups ist jedoch eine beschränkte, weil einer-

[1]) Einer von uns (Dr. Wender) hat bereits auf der 71. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, die im September 1899 zu München tagte, auszugsweise über diesen Gegenstand berichtet. Vergl. „Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie" Berlin 1899, No. 18 und diese Zeitschrift 1899, 2, 788.

[2]) Ueber den Begriff der Bezeichnung „Brauselimonade" ist viel gestritten worden. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass diese Getränke nach verschiedenen Verfahren bereitet werden und zwar theils durch Vermischen von frischen Fruchtsäften mit kohlensäurehaltigem ser, theils aber durch Anwendung besonders hergestellter „Limonadeessenzen", welche t immer Bestandtheile von Früchten oder anderer Pflanzentheile darstellen. Vgl. hierüber: eck: „Ueber Brauselimonaden", in der Zeitschrift f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 1895, 1, u. 419; Juckenack: „Zur Beurtheilung der Brauselimonaden", Apotheker-Zeitung 1899, 625; diese Zeitschrift 1899, 2, 937.

seits der hohe Preis derartiger Fabrikate einer allgemeinen Anwendung im Wege steht, andrerseits die Haltbarkeit der Fruchtsäfte selbst, besonders aber der mit denselben erzeugten Brauselimonaden viel zu wünschen übrig lässt. In Folge ihres Gehaltes an Pektinstoffen werden die Limonaden bald trübe und missfarbig und eignen sich dann nicht für den Konsum.

Man war deshalb bemüht, die werthvollen aromatischen Bestandtheile aus den Früchten und Pflanzentheilen zu isoliren und möglichst befreit von den die Qualität der Brauselimonaden beeinflussenden Stoffen darzustellen, was zur fabriksmässigen Erzeugung der Limonade-Essenzen führte.

Bevor es jedoch gelang, diese Essenzen aus frischen Früchten darzustellen, versuchte man es, das werthvolle Aroma der Früchte durch Kunsterzeugnisse nachzuahmen und zu ersetzen. Schon im Jahre 1851 waren auf der Londoner Industrie-Ausstellung verschiedene Essenzen ausgestellt, die in verdünntem Zustande das Aroma der Früchte zeigten, deren Namen sie führten und als Ersatzmittel für dieselben empfohlen wurden. A. W. Hofmann untersuchte diese interessanten Körper[1]) und erkannte dieselben als alkoholische Lösungen verschiedener Ester, die schon früher dargestellt wurden. Diese Kunstprodukte kommen heute in grossen Mengen als „Fruchtäther" in den Handel und dienen theils zu Parfümeriezwecken, theils zum Aromatisiren von Bonbons, Liqueuren, sowie zur Erzeugung von Fruchtessenzen und Fruchtsyrupen. Ihre Zusammensetzung ist eine mannigfaltige. So besteht z. B. Ananasäther, hauptsächlich aus Buttersäureaethylester, Kirschenäther aus Essigsäure- und Benzoesäureaethylester, Erdbeeräther aus Essigsäureaethylester mit Essigsäureamylester und Buttersäureaethylester.

Mit Hilfe dieser Essenzen werden nach den verschiedensten Vorschriften die „Fruchtessenzen" dargestellt, deren Zusammensetzung nicht immer unbedenklich erscheint und von welchen einzelne bei fortgesetztem Genusse selbst in geringen Mengen die Gesundheit schädigen können.

So wird nach einer Vorschrift von Kletzinsky[2]) Ananas-Fruchtessenz erzeugt aus:

10 Theilen Chloroform (!), 10 Theilen Aldehyd, 50 Theilen Buttersäure-Aethylester, 100 Theilen Buttersäure-Amylester und 30 Theilen Glycerin in 1 Liter Alkohol von 90° gelöst.

Citronen-Essenz besteht aus:

10 Theilen Chloroform, 10 Theilen Salpeteräther, 20 Theilen Aldehyd, 100 Theilen Essigsäure-Aethylester, 100 Theilen Citronenöl und 10 Theilen Bernsteinsäure.

Diese zwei Beispiele dürften schon hinreichen, die Thatsache aufzuklären, dass beim Genusse von Brauselimonaden, welche mit derartigen Essenzen erzeugt werden, sehr häufig Gesundheitsstörungen beobachtet werden und mit Recht

[1]) Annal. Chem. Pharm. **94**, 299.

[2]) Dinglers, Polytechn. Journal **180**, 77.

verbieten die Nahrungsmittelgesetze verschiedener Länder die Verwendung dieser Kunstessenzen zur Erzeugung von Brauselimonaden.

Ganz anders verhält es sich mit den aus natürlichen Produkten (Pflanzentheilen) gewonnenen Essenzen. Diese allein sind im Sinne der bestehenden Lebensmittelgesetze zur Erzeugung von Limonaden zulässig und geeignet, das Aroma der betreffenden Pflanze oder Früchte, aus welchem sie gewonnen wurden, mehr oder minder stark festzuhalten. Dieselben sind vollkommen unschädlich, bequem in der Anwendung und haben daher eine ausgedehnte Verwendung erfahren.

Diese „Essenzen aus frischen Früchten" oder „Limonade-Essenzen" kommen unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel vor.[1]) Sie sind meist alkoholische Auszüge der betreffenden Pflanze oder Frucht, welche entweder direkt angewendet werden können, oder vorher noch einer Destillation unterworfen werden. Gewisse Essenzen werden aus ganzen oder vorher zerkleinerten und einer Gährung unterworfenen Früchten erzeugt. In vielen Fällen handelt es sich jedoch um einfache Lösungen der betreffenden ätherischen Oele oder Riechstoffe in Alkohol. Uebrigens kommen auch Gemische verschiedener Essenzen, Oele und Riechstoffe unter den verschiedensten Phantasienamen[2]) im Handel vor, welche keinen ausgesprochenen Fruchtgeschmack besitzen.

Da bisher nirgends über die Methoden der Untersuchung der Brauselimonade-Essenzen etwas veröffentlicht wurde, haben wir uns bemüht, ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung der Essenzen auszuarbeiten und durch die Untersuchung sowohl selbst dargestellter als auch verschiedener im Handel vorkommender Essenzen Anhaltspunkte zur Beurtheilung derselben zu gewinnen.

Zur Herstellung moussirender Limonaden finden Citronen- und Pomeranzen-Essenzen die ausgedehnteste Verwendung.

In den meisten Fällen werden diese Essenzen aus den frischen Fruchtschalen der Citronen und Orangen gewonnen und stellen alkoholische Auszüge derselben dar, die durch verschiedene Zusätze, wie Citronen- und Pomeranzenöl, Citral, Citronellal, Vanillin etc. eine Verstärkung erfahren. Da derartige, das Aroma verstärkende Zusätze die Wasserlöslichkeit der Essenz beeinträchtigen, was für die Erzeugung von Brauselimonaden von Nachtheil ist, werden in neuerer Zeit sog. „wasserlösliche Essenzen" in den Handel gebracht.

Derartige Produkte sind entweder alkoholische Lösungen von terpenfreien ätherischen Oelen, oder es wird die fertige Essenz durch fraktionirte Fällung mit Wasser von den schwer löslichen Antheilen befreit.

---

[1]) Die am meisten gebräuchlichsten Essenzen sind: Ananas-E., Apfel-E., Apfelsinen-E.. Aprikosen-E., Citronen-E., Erdbeer-E., Grenadine-E., Himbeer-E., Kirsch-E., Maitrank-E., Vanille-E., Waldmeister-E.

[2]) Von den seitens verschiedener Fabriken unter besonderen Bezeichnungen eingeführten Essenzen sind stark verbreitet: Bischoff-E., Ascania-E., Cardinal-E., Victoria-E., All-Heil-E., Lona-E., Kolanuss-E. u. a. Vgl. Wender: Fabrikation kohlensäurehaltiger Getränke. Berlin 1898, Verlag von Max Brandt.

Zur Beurtheilung der Qualität von Citronen- und Pomeranzen-Essenzen dient die Bestimmung des Gehaltes an werthvollen Bestandtheilen, sowie die Löslichkeit in Wasser.

Im Allgemeinen hat sich die Untersuchung zu erstrecken:

1. Auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes.
2. Auf die Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Oele und die Charakterisirung des letzteren.
3. Auf die Bestimmung der Löslichkeit der Essenz in Wasser.
4. Auf die Bestimmung der relativen Ergiebigkeit, d. h. der Aromatisationsfähigkeit, welche den Zweck hat, die Preiswürdigkeit festzustellen.
5. Auf den Nachweis etwa vorhandener fremder Riech- und Farbstoffe.

1. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Nach der amtlichen Verordnung des Bundesrathes vom 8. December 1891[1]) dient zur steuertechnischen Bestimmung des Alkoholgehaltes in Essenzen ein von Dr. Schade[2]) angegebenes Verfahren, welches auf dem Prinzipe der Verdrängung der ätherischen Oele und anderer flüchtiger Stoffe aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung durch Kochsalz beruht.

In eine etwa 300 ccm fassende Bürette mit Glasstöpsel werden zunächst 30 g gewöhnliches körniges Kochsalz gefüllt, sodann 100 ccm der zu untersuchenden Essenz hinzugefügt und mit Wasser bis zum Theilstrich 270 ccm nachgefüllt, wobei man das Wasser vorher auch zum Ausspülen des Messglases verwendet. Nunmehr wird die Bürette geschlossen, kräftig geschüttelt und so lange Kochsalz zugefügt, bis auf dem Boden der Bürette etwas Kochsalz ungelöst zurückbleibt.

Man klemmt die Bürette hierauf in einen Halter und überlässt die Flüssigkeit etwa eine Stunde der Ruhe. Die ätherischen Öle scheiden sich auf der Oberfläche schwimmend als dünne ölige Schicht ab und enthalten keinen Alkohol. Dann nimmt man von der unter der öligen Schichte befindlichen salzhaltigen Flüssigkeit genau die Hälfte derselben, entsprechend 50 ccm der ursprünglichen Essenz ab, fügt noch 100 ccm Wasser hinzu und destillirt vorsichtig in ein Messglas ab.

Die Ermittlung des Alkoholgehaltes im Destillate erfolgt nach einem der bekannten Verfahren. Später hat Hefelmann[3]) das Verfahren vereinfacht, indem er eine Ausschüttlungsmethode angab, die genaue Ergebnisse liefert und keine besonderen Apparate erfordert. Dasselbe beruht darauf, dass sich aus einer verdünnten alkoholischen Essenz mit Hilfe von Petroläther das ätherische Oel ausziehen lässt.

Zur Ausführung des Verfahrens misst man mit einer genauen Pipette 25 ccm Essenz von 15° C in einem Scheidetrichter ab, lässt aus einer andere

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1891, 30, 31.
[2]) Nach einer Mittheilung Hefelmanns in der Pharm. Centralhalle. 1896, 37, 683.
[3]) Pharm. Centralhalle 1896, 37, 683.

Pipette 25 ccm Wasser von 15° C zufliessen und schüttelt die stark getrübte Mischung gut durch. Alsdann fügt man aus einem Messglas 50 ccm Petroläther (Pharm. Germ. III.) hinzu und schüttelt die Mischung bei aufgesetztem Korkstopfen 5 Minuten lang heftig. Nach 3 bis 5 Stunden haben sich die bald getrennten Flüssigkeitsschichten geklärt. Nur an der Berührungszone beider bemerkt man eine ganz geringe grauweisse Emulsionsschicht und fest an den benetzten Theilen des Scheidetrichters haftend eine dünne Haut einer Emulsion, welche nicht störend wirkt. Nach erfolgter Klärung lässt man die untere alkoholisch-wässerige Flüssigkeit bis auf wenige Kubikcentimeter in einen Stöpselzylinder ablaufen, bringt den Inhalt desselben auf die Anfangstemperatur von 15° C., pipettirt 40 ccm des verdünnten Alkohols in einen 100 ccm fassenden Destillirkolben, fügt 20 ccm Wasser hinzu und destillirt ca. 48 ccm in einen 50 ccm-Messkolben über. In dem auf 15° C gebrachten, auf 50 ccm mit Wasser verdünnte Destillat bestimmt man das spezifische Gewicht pyknometrisch oder mittelst der Westphal'schen Waage.

Da uns dieses Verfahren sehr expeditiv erschien, haben wir es zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in den Essenzen dem amtlichen nach Schade vorgezogen; dies übrigens auch aus dem weiteren Grunde, weil es sich mit dem von uns ausgearbeiteten Verfahren der Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen vereinigen lässt.

Mit Recht bemerkt jedoch schon Hefelmann in seiner angeführten Arbeit, dass man annähernde und für manche Zwecke ausreichende Werthe für den Alkoholgehalt schon durch direkte Bestimmung des specifischen Gewichtes der betreffenden Essenz erhält. Dies schien uns namentlich für die gewöhnlichen d. h. nicht koncentrirten Essenzen von Bedeutung zu sein, weil gerade die specifischen Gewichte von Citronen- und Pomeranzenöl nur um Weniges abweichen von jenem des Alkohols. Es beträgt nämlich

das specifische Gewicht von Citronenöl = 0,857 — 0,860
„ „ „ von Pomeranzenöl = 0,848 — 0,854
„ „ „ von 99,1%-igem Alkohol = 0,7984.

Lösungen dieser Oele in Alkohol zeigen in der That nahezu dasselbe specifische Gewicht, wie das des zur Lösung angewandten Alkohols.

	Specifisches Gewicht 15,5° C.		Volum % Alkohol.
1% Citronenöllösung	= 0,7994	entspricht	98,8
1% Pomeranzenöllösung	= 0,7992	„	98,8
Zur Lösung verwendeter Alkohol	= 0,7984	„	99,1

Versuche mit Essenzen des Handels bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme. Wir heben aus der Reihe der Versuche nachstehenden heraus:

Pomeranzen-Essenz von Sch. & Comp.

Die nach Hefelmann mit Petroläther ausgeschüttelte Essenz wurde abdestillirt. Das Destillat besass in der Verdünnung 1:5 ein specifisches Gewicht von 0,9832 bei 15,5° C entsprechend 13,24 Vol. % Alkohol oder in der ursprüng-

lichen Essenz 13,24 × 5 = 66,20 Vol. % Alkohol. Das spezifische Gewicht der ursprünglichen Essenz war 0,8982 bei 15,5° C entsprechend 66,69 Vol. % Alkohol, der Unterschied betrug somit nur 0,49 Vol. %, eine Genauigkeit, die für praktische Zwecke vollkommen ausreicht. Bei dunkel gefärbten, extraktreichen Essenzen ist es nothwendig, dieselben vorher abzudestilliren.

2. Die Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen.

Die Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen in alkoholischen Lösungen war bisher mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. In der Litteratur finden sich hierüber nur spärliche Angaben.

J. König[1]) empfiehlt das Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Verdunstung des letzteren bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieses Verfahren kann jedoch nur dort zur Anwendung gelangen, wo es sich um den qualitativen Nachweis irgend eines Oeles durch die Geruchs- und Geschmacksprobe handelt. Für Essenzen ist dasselbe nicht geeignet.

Seitdem durch Traube und Bodländer[2]) nachgewiesen wurde, dass man mit Hilfe von Salzen bezw. koncentrirten Salzlösungen die ätherischen Oele aus einer alkoholischen Lösung auszuscheiden vermag, hat man es wiederholt versucht, dieses Verfahren auch zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Ölen in Essenzen in Anwendung zu ziehen, wobei man das aus der Salzlösung ausgeschiedene Oel mit Hilfe eines Lösungsmittels aufnahm. So beschreibt Ranwez[3]) sein darauf beruhendes Verfahren zur „Bestimmung der ätherischen Oele in destillirten Wässern“ wie folgt: In einem Scheidetrichter werden 200 ccm des zu untersuchenden destillierten Wassers mit 60 g Kochsalz und 40 ccm Aether wiederholt gut ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherauszüge mit Chlorcalcium behandelt und mit 5 ccm bei 100° getrocknetem und gewogenem Olivenöl in einem geräumigen Glaskolben gemischt. Der Aether wird vorsichtig, ohne Kochen, abdestillirt und verjagt und das Gemenge schliesslich im Trockenofen bei 35 bis 40° so lange gehalten, bis der Gewichtsverlust in gleichen Pausen die gleichen Differenzen aufweist.

Es ist dies der Zeitpunkt, bei dem aller Aether verschwunden ist. Durch Wägen erfährt man die Menge des ätherischen Oeles und durch Multiplikation mit 5 die in einem Liter des aromatischen Wassers enthaltene Menge.

Eines ähnlichen Verfahrens, jedoch ohne Salzzusatz, haben sich Beckurts und Frerichs[4]) zur Bestimmung des ätherischen Oeles in destillirten Wässern bedient. Bei alkoholischen Lösungen können diese Verfahren nicht angewendet werden, da ein Theil des Aethers in der Lösung zurückbleibt, welcher ätherisches

---

[1]) J. König: Untersuchung landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin 1898, 512.

[2]) D. R. P. No. 41207 vom 20. Febr. 1887; Zeitschr. Spiritus-Ind. 1887, **10**, 326.

[3]) Bulletin de l'Académie royale de médecine 1892; Journ. Pharm. Chim. 1893, [5], **27**, 58.

[4]) Apoth.-Zeitung. 1897, **12**, 563.

Oel zurückbehält. Auch das zeitraubende Trocknen des Aethers über Chlorcalcium macht das Verfahren umständlich.

Schon früher hat aus diesem Grunde Dragendorff[1]) zur Extraktion des ätherischen ölhaltigen Destillates Petroläther anzuwenden vorgeschlagen, welchen man durch mehrmaliges Rektifiziren über Schweinefett oder Paraffin möglichst geruchfrei machen soll und von welchem Hefelmann[2]) nachgewiesen hat, dass sich derselbe mit 40—60%-igem Alkohol absolut nicht mischt, während ätherische Oele sich aus den alkoholischen Lösungen mit Petroläther leicht ausschütteln lassen.

Bald darauf hat ein Schüler Dragendorffs, Otto Otte,[3]) auf dessen Anregung hin ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen in aromatischen Wässern ausgearbeitet, welches darauf beruht, dass man das Wasser mit Petroläther von unter 40° Siedepunkt, ausschüttelt und von letzterem einen aliquoten Theil im Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz verdunstet.

Auf Grund dieser Thatsachen hat dann Lohmann[4]) das Verfahren von Ranwez dahin abgeändert, dass er bei der Ausschüttelung den Aether durch Petroläther ersetzt.

Die Bestimmung wird ausgeführt, indem 10 Theile Essenz mit 90 Theilen gesättigter Kochsalzlösung versetzt und mit 40—100 ccm Petroläther einige Minuten kräftig geschüttelt werden. Nachdem sich die überstehende ätherische Lösung von der wässerigen vollkommen getrennt hat — was sich bei extrakthaltigen Essenzen durch ein Aufstossen des Gefässes auf die flache linke Hand oder ein gelindes seitliches Klopfen befördern lässt — pipettirt man genau die Hälfte des zur Anwendung gekommenen Petroläthers ab und giebt diese Lösung in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, welcher vorher mit einer entsprechenden Menge (0,5 ccm) flüssigen Paraffins beschickt und gewogen war. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Oeffnungen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren einmünden. Die eine derselben reicht tief bis fast auf den Flüssigkeitsspiegel, während die andere nur bis oben in den Hals des Kolbens, auf der anderen Seite aber in den Hals eines zweiten Kolbens mündet, welch' letzterer dazu bestimmt ist, etwa übergerissene Wassertropfen von dem ersten Kolben fernzuhalten. Dieser wird direkt an die Saugpumpe angeschlossen.

An die lange Glasröhre, welche, wie erwähnt, bis fast auf den Flüssigkeitsspiegel reicht, schliesst man eine 30—40 cm lange, gut fingerdicke Glasröhre, welche man zu $^1/_3$ mit Aetzkali, zu $^2/_3$ mit trockenem Chlorcalcium anfüllt, damit ein völlig trockener Luftstrom zur Anwendung kommt. Dann lässt man die Saugpumpe in Thätigkeit treten, um die Petrolätherlösung durch den voll-

[1]) Dragendorff, Ermittelung von Giften etc., russische Ausgabe 1874. Deutsche Ausgabe Göttingen 1895, 136.

[2]) l. c.

[3]) Arch. Pharm. 1875, [3], 27, 104.

[4]) Der „Mineralwasserfabrikant". 1899, 572.

kommen trockenen Luftstrom bis auf den bei Gefriertemperatur nicht flüchtigen Rest rasch zu verdunsten. Es tritt hierbei nämlich eine solche Abkühlung ein, dass der Erlenmeyer-Kolben sich äusserlich mit Eis beschlägt, dessen Wiederverschwinden als deutliches Kennzeichen gelten kann, dass die Reaktion beendet und der Aether verdunstet ist.

Nun trocknet man mit einem Tuche oder etwas Fliesspapier den Kolben und stellt durch die Wägung die Menge des Riechstoffes fest, welchen man sodann für weitere qualitative Bestimmungen verwendet. Das zum Auffangen benutzte Paraffinöl stört die spätere Uetersuchungen, Verseifung u. s. w. nicht im Mindesten.

Wie wir uns zu überzeugen Gelegenheit hatten, eignet sich dieses Verfahren nur für schwerer flüchtige Oele. Leichter flüchtige ätherische Oele, wie Citronen- und Pomeranzenöl werden zum Theil mitgerissen, wodurch das Ergebniss ungenau wird. Vielleicht würde sich für solche leicht flüchtige Oele das schon bei niederer Temperatur siedende Rhigolen eignen, welches neuerdings von Mann[1]) zur quantitativen Bestimmung der ätherischen Oele in Gewürzen in Vorschlag gebracht wurde. Das Aussalzverfahren erschien uns für die Praxis wenig geeignet, weshalb wir an ein Ausschüttlungsverfahren dachten, welches ähnlich wie beim Röse-schen Vertahren der Fuselöbestimmung aus der Volumvergrösserung des Lösungsmittels, bezw. der Volumverminderung der Essenz einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Oeles zu ziehen gestattet.

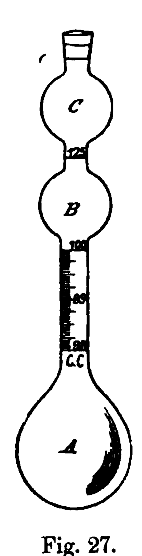


Fig. 27.

Zahlreiche diesbezüglich ausgeführte Versuche haben ergeben, dass sich zur Ausschüttlung der gewöhnliche, durch Destillation gereinigte Petroläther von ca. 0,670 spezifischem Gewicht vorzüglich bewährt. Zur Ausführung des Verfahrens haben wir einen besonderen Apparat konstruirt. (Fig. 27.)

Derselbe besteht aus einem birnförmigen Gefässe (*A*), dessen Hals ca. 10 cm lang ist und bis zur oberen Marke genau 100 ccm fasst. Der Hals selbst (2 ccm) ist in 40 Theile getheilt, so dass jeder Theilstrich 0,05 ccm entspricht.

Das obere Ende des Halses ist kugelförmig erweitert (*B*) und fasst 25 bezw. 50 ccm Flüssigkeit. Auf dieses Gefäss folgt eine zweite Kugel (*C*), die den Zweck hat, das kräftige Durchschütteln der Flüssigkeiten zu ermöglichen. Zur Bestimmung des Oelgehaltes werden 50 ccm der betreffenden Essenz mit Hilfe einer Pipette in den Apparat gebracht. Hierauf einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und ca. 40 ccm Wasser hinzugefügt. Sodann wird der mit einem Kautschukstöpsel verschlossene Apparat geschüttelt und in einen weiten, als Wasserbad dienenden Cylinder gebracht, in welchem sich das verdünnte Gemisch auf genau 20° C abkühlt.

[1]) Chem.-Ztg. 1900, **24**, 124.

Ist dies erfolgt, so füllt man mittelst einer langen Pipette mit Wasser von 20° C genau bis zur Marke 100 auf. Auf die milchig getrübte Flüssigkeit giebt man 25 bezw. 50 ccm Petroläther, verschliesst den Apparat und schüttelt etwa 5 Minuten lang tüchtig durch. Dann wird abermals ins Wasserbad gebracht und längere Zeit bei 20° C. der Ruhe überlassen. Nach einigen Stunden hat sich die Petrolätherlösung im oberen Theil des Apparates angesammelt. Durch Drehen und Aufschlagen lässt man etwa an den Wandungen haftende Tröpfchen aufsteigen.

Das Volum der verdünnten Essenz erscheint um die Menge des vom Petroläther aufgenommenen Oeles vermindert. Man liest nun an der Skala die Theilstriche ab und berechnet hieraus den Oelgehalt in Procenten.

Bei reinen farblosen Lösungen ist die Trennungszone sehr scharf; bei nicht destillirten Essenzen zeigt sich eine schwache emulsionsartige Trübung, die jedoch die Ablesung nicht behindert. Das Sättigen der alkoholischen Flüssigkeit mit Neutralsalzen (Kochsalz, Chlorcalcium etc.) zeigte keinen Vortheil.

Zur genaueren Kontrolle kann man den klaren Petrolätherauszug noch polarimetrisch untersuchen. Aus dem beobachteten Drehungswinkel lassen sich weitere Schlüsse über die Beschaffenheit des in der Essenz vorhanden gewesenen ätherischen Oeles ziehen. Um die Genauigkeit des Verfahrens zu ermitteln, wurden nachstehende Versuche ausgeführt:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser wurde unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmassregeln mit 25 ccm Petroläther geschüttelt. Es fand nicht die geringste Volumveränderung statt.
2. Alkohol von 51 Vol. % wurde in gleicher Weise mit Petroläther geschüttelt, auch hier blieb das Volumen unverändert.
3. 50 ccm einer 1%-igen alkoholischen Citronenöl-Lösung wurden mit angesäuertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, mit 25 ccm Petroläther geschüttelt. Die Volumverminderung betrug genau 10 Theilstriche oder 0,5 ccm. Der abpipettirte Petroläther ergab in der 200 mm langen Beobachtungsröhre polarisirt eine Drehung von $\alpha_D = 2,4^\circ$.
4. 25 ccm einer 2%-igen alkoholischen Pomeranzenöl-Lösung mit 75 ccm angesäuertem Wasser verdünnt, wurden mit 25 ccm Petrolätherlösung ausgeschüttelt. Die Volumabnahme betrug 10 Theilstriche oder 0,5 ccm. Im Polarisationsapparate zeigte die Petrolätherlösung eine Drehung von $\alpha_D = 3,80^\circ$.

Das Verfahren erwies sich somit als geeignet, um mit ausreichender Genauigkeit den Gehalt einer Essenz an ätherischen Oelen zu bestimmen und ermöglicht es, selbst in verdünnten Essenzen das polarimetrische Verhalten des in denselben enthaltenen Oeles festzustellen.

Verschiedene Essenzen des Handels wurden nach diesem Verfahren untersucht und zeigten nachstehendes Verhalten:

Citronen-Essenzen.	Oelgehalt.	Specif. Drehung der Petrolätherlösung.	Pomeranzen Essenzen.	Oelgehalt.	Specif. Drehung der Petrolätherlösung.
No. 1.	0,1 %	+ 0,25°	No. 1.	0,4%	+ 0,30°
„ 2.	0,6%	0,00°	„ 2.	0,7%	+ 0,80°
„ 3.	0,4%	+ 0,30°	„ 3.	0,6%	+ 0,60°
„ 4.	0,6%	— 0,05°	„ 4.	0,7%	+ 0,20°
„ 5.	0,5%	+ 0,35°	„ 5.	0,8%	+ 0,15°

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, dass die Citronen-Essenzen No. 2 und No. 4 mit terpenfreiem Oel dargestellt wurden, was auch mit der hohen Löslichkeit dieser Essenzen in Wasser im Einklange steht, desgleichen die Pomeranzen-Essenzen No. 4 und 5.

Nach bewährten Vorschriften aus frischen Fruchtschalen selbst dargestellte Essenzen besassen einen durchschnittlichen Oelgehalt von 0,80%. Die Polarisation entsprach dem Oelgehalt. Die Löslichkeit im Wasser war jedoch nur gering.

3. Die Löslichkeit der Essenzen in Wasser.

Die Haltbarkeit einer mit Hilfe von Essenzen erzeugten Limonade ist erfahrungsgemäss um so grösser, je vollkommener die Essenz sich löst. Schwer lösliche Antheile scheiden sich mit der Zeit in Form feiner Tröpfchen aus, verursachen Trübungen und verderben den Geschmack der Limonade.

Die Löslichkeit der Essenz in Wasser bildet somit ein wichtiges Merkmal zur Beurtheilung der Güte derselben.

Wir haben die Bestimmung derart ausgeführt, dass wir je 1 ccm Essenz in hohen graduirten Glascylindern mit so viel destillirtem Wasser von 17,5° C schüttelten, bis eine fast klare Lösung sich ergab. Es erforderte je 1 ccm der Essenzen folgende Wassermengen zur Lösung:

Citronen-Essenzen.		Pomeranzen-Essenzen.	
1%-ige alkoh. Citronenöl-Lösung	350-400 ccm	1%-ige alkoholische Pomeranzenöl-Lösung	500 ccm
Selbst dargestellte Citron.-Essenz	400-420 „	Selbst dargestellte Pomeranzen-Essenz	350-400 „
Citronen-Essenz Marke S.	100-125 „	Pomeranzen-Essenz Marke S.	200 „
„ „ „ M.	100-120 „	„ „ „ M.	100 „
„ „ „ F.	25 „	„ „ „ F.	25 „
„ „ „ H.	50 „	„ „ „ H.	100 „
„ „ „ H. L.	240 „	„ „ „ H. L.	200 „
„ „ „ K.	100-120 „	„ „ „ K.	110 „
„ „ „ L.	100 „	„ „ „ L.	80 „
1%-ige alkoholische Lösung einer Mischung v. Citral 1 Citronenöl 14	600-700 „		

Wir haben zum Vergleiche auch aus verschiedenen terpenfreien ätherischen Oelen Lösungen dargestellt und mit Wasser gemischt[1]). Es ergab sich, dass die Löslichkeit um so grösser ist, je vollkommener die betreffenden Oele von den Terpenen befreit sind, wie dies aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist. In dieser Tabelle sind die Drehungswinkel der reinen, sogen. terpenfreien Oele des Handels angegeben. Die Löslichkeit wurde ermittelt, indem je 1 ccm

[1]) Chem.-Ztg. 1900, 24, 210.

der 10%-igen alkoholischen Oellösungen mit destillirtem Wasser von 15° C. unter Schütteln verdünnt wurde, bis eine gleichmässige sehr schwach opalescirende Flüssigkeit sich ergab.

Bezeichnung des Oeles.	α_D	Zur Lösung erforderliche Wassermenge ccm
Terpenfreies Citronenöl H. H. . . .	— 7,41	400
„ „ Sch. & Co. .	— 0,97	500
„ „ O. W. & Co.	+ 7,34	1000
„ Pomeranzenöl H. H. . .	+ 13,1	500
„ „ Sch. & Co.	+ 63,91	1000
„ „ O.W. & Co.	+ 69,70	1200

Es steht somit die Löslichkeit mit dem Drehungsvermögen, welches wieder vom Terpengehalte des Oeles abhängt, im umgekehrten Verhältnisse.

4. Die Bestimmung der Ergiebigkeit.

Die Feststellung der Ergiebigkeit einer Essenz kann nur von Fall zu Fall unter Berücksichtigung des jeweiligen Preises erfolgen. Man muss bei der Berechnung die Angabe des Fabrikanten beachten, der seine Vorschriften auf Grund zahlreicher Versuche und langjähriger Erfahrung gemacht hat. Selbstverständlich handelt es sich hier nur um relative Werthe, die aber bei der Wahl einer Essenz und bei der Beurtheilung derselben einige Bedeutung haben können. Es giebt z. B. eine Fabrik für die Bereitung von Citronenlimonade mit Hilfe der von ihr gelieferten Essenz nachstehende Vorschrift als die zweckmässigste an:

1000 g Zuckersyrup, 5 g Citronen-Essenz, 40 g Weinsäurelösung.

Wenn auf je 300 g Limonade 50 g Syrup erforderlich sind, welche nach obiger Vorschrift 0,25 g Essenz enthalten, so ergiebt sich, dass man aus 1000 g Citronen-Essenz rund 4000 Flaschen erzeugen kann. Wenn 1 kg dieser Essenz 11 M. kostet, so stellt sich der Kostenpreis an Essenz für eine Flasche auf ca. 0,28 Pfg.

5. Der Nachweis von Verstärkungsmitteln.

Um das Aroma der Essenzen zu heben, oder um minderwerthigen Produkten den Schein einer bessern Beschaffenheit zu geben, erfahren dieselben oft Zusätze von Verstärkungsmitteln, wie: Citral, Citronen- und Pomeranzenöl, sowie Vanillin.

Zusätze von Citronen- und Pomeranzenöl kann man aus der Oelbestimmung, ferner aus dem Verhalten der Petrolätherausschüttelung im Polarisationsapparate, sowie aus der Löslichkeit der Essenz in Wasser feststellen.

Auch auf Citralbeimischung wird man aus der Reduktion des Drehungsvermögens der Petrolätherlösung (Citral ist optisch inaktiv) und aus der verminderten Löslichkeit der betreffenden Essenzen in Wasser schliessen dürfen.

Zum Nachweis von Vanillin werden 25 bis 100 g der Essenz erst durch Abdampfen von Alkohol und durch Fällen mit Bleiacetat von den Extraktivstoffen befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug, welcher Vanillin nebst andern in Aether löslichen Stoffen enthält, wird mit verdünntem Ammoniak ausgeschüttelt, wodurch Vanillin als Aldehydammoniak in die wässerige Ammoniaklösung geht. Letztere wird mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug nach dem Verdunsten des Aethers mit Ligroin aufgenommen.

Es ergiebt sich nach dem Filtriren und Verdunsten ein aus Vanillin bestehender Rückstand, den man mit Phloroglucin und Salzsäure identificiren kann. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen alkoholischer Phloroglucinlösung (2:30) gelöst, dazu ein bis zwei Tropfen Salzsäure (1%) hinzugegeben und dann das Gemisch vorsichtig über der Flamme erwärmt. Es entstehen zunächst am Rande, später in der Mitte carmoisinrothe Streifen. Die Anwesenheit von Citronen- oder Pomeranzenöl stört die Reaktion nicht.

Beiträge zur Untersuchung des Paprika.

Von

Georg Gregor.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

I. Ueber die Aufnahme von Metallsalzen durch die Paprikapflanze.

Bekanntlich werden nicht selten Verbindungen der Schwermetalle den verschiedenen im Handel vorkommenden Pflanzenpulvern in der Absicht zugefügt, um das Gewicht derselben in betrügerischer Weise zu erhöhen. Zu derartigen häufig verfälschten Stoffen gehört u. A. auch das Pulver der Paprikafrüchte, in welchem, wie aus den Litteraturangaben ersichtlich, die Untersuchung nicht nur das Vorhandensein von Verbindungen der Schwermetalle wie Mennige, Sulfate sowie Karbonate von Calcium, Baryum und Blei dargethan hat, sondern in welchem auch andere mineralische Beschwerungsmittel (Ziegelmehl, Mörtel, Sand) vorgefunden wurden.

Bei der Prüfung auf derartige Beimengungen wird die chemische Untersuchung durch die mikroskopische wesentlich unterstützt, da bei letzterer mitunter werthvolle Anhaltspunkte gewonnen werden, welche zur Orientirung dienen können. Immerhin darf die chemische Untersuchung der Asche des betreffenden Pulvers nicht unterlassen werden.

Vor kurzer Zeit hat Jonscher[1]) über einen Fall aus seiner Unter-

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 23, 433.

suchungspraxis berichtet, in welchem bei der Untersuchung eines Paprikapulvers 0,91 % Baryumoxyd gefunden wurde; dieses war aber nicht als Sulfat, sondern als leicht lösliches Salz vorhanden.

Jonscher berichtet darüber, wie folgt: „Die Möglichkeit nun, dass die lebende Paprikapflanze aus baryumhaltigem Boden Baryum aufzunehmen vermag — ein Process allerdings, der mir weder durch meine Untersuchungspraxis noch durch die relativ grosse Barytmenge wahrscheinlicher gemacht wird — fand ich in der Litteratur mit keinem Worte erwähnt und sprach in Folge dessen die Beanstandung der betreffenden Probe aus. — Darauf giebt aber der Lieferant an, dass ein Zusatz von Baryt nicht stattgefunden habe; wenn sich ein solcher vorfinde, so müsse er allsammt von der lebenden Pflanze aus dem Boden aufgenommen sein.

Zur Klarstellung dieser grundwichtigen Frage wende ich mich nunmehr an die Herren Kollegen der Nahrungsmittelchemie und bitte um allseitige Bekanntgabe diesbezüglicher Erfahrungen".

Diese Anfrage Jonscher's wurde nun von der Redaktion der Chemiker-Zeitung zur Diskussion gestellt und betheiligten sich an derselben mehrere Herren, deren Mittheilungen ich hier kurz erwähnen möchte.

Councler[1]) meint, dass die Beantwortung der von Jonscher gestellten Frage wohl am sichersten durch die Kultur der Paprikapflanzen in baryumhaltigem Boden entschieden werden kann, wobei berücksichtigt werden soll, ob das Baryum in so grosser Menge (bis zu 0,91 % Ba O) in der lebenden Pflanze vorhanden sein könne. Derselbe hält es für sehr wahrscheinlich, dass die Paprikapflanze derartige Mengen Baryumverbindungen aus dem Boden aufzunehmen vermöge und verweist diesbezüglich auf eine Arbeit Hornberger's[2]), welcher in den Aschen der Stammholzpartieen zweier Buchen Baryumoxyd fand.

Ochsenius[3]) hält es ebenfalls für das Beste, zur Entscheidung dieser Frage Paprikapflanzen auf einem barythaltigen Boden zu kultiviren. Er empfiehlt dem Boden Baryumsulfat zuzusetzen und mit magnesiumchloridhaltigem Wasser zu begiessen, wodurch das entstehende Baryumchlorid löslich und assimilirbar werden soll. In der Asche kann dann der Nachweis des Baryums erfolgen.

Volkens[4]) äussert sich zu dieser Frage folgendermaassen: „Dass die Pflanze Baryum aufnehmen kann und es auch in einem so hohen Procentsatze in bestimmten Organen aufzuspeichern vermag, wird jeder Pflanzenphysiologe als wahrscheinlich voraussetzen. Ob es in dem betreffenden Falle geschehen ist, oder ob eine Beschwerung bezw. Verfälschung des Paprikapulvers vorlag, würde sich wohl mit Sicherheit durch eine mikroskopische und mikrochemische Analyse erweisen lassen."

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 449.
[2]) Landw. Vers.-Stat. 1899, **51**, 473; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 207.
[3]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 450.
[4]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 474.

Kobert[1]) sagt diesbezüglich: „Fast alle Pflanzen sind im Stande gelegentlich aus dem Boden Baryumverbindungen aufzunehmen. In meinem Lehrbuch der Intoxikationen heisst es: Strontian, Baryt, Mangan werden ohne Nachtheil für den Pflanzenorganismus von Pflanzen aufgenommen und die so barythaltig gewordenen Pflanzen können auf Menschen und Thiere giftig wirken. Bei mikroskopischer Untersuchung des erwähnten Paprikapulvers muss sich ja zeigen, ob die Barytmengen nur zugemischt sind oder in der Pflanze enthalten sind."

Kaiser[2]) schreibt über diesen Gegenstand Folgendes: „Der angegebene hohe Gehalt an Baryumsalzen ist keineswegs von der Pflanze aus dem Boden aufgenommen, denn ein Gehalt in solcher Höhe würde nach früher von mir angestellten Versuchen tödtlich auf die Pflanze wirken. Die Erklärung ist viel einfacher; der Barytgehalt ist lediglich die Folge einer Fälschung, wie sie besonders in Ungarn ausgeführt wird. Um ein möglichst schön feuriges Produkt (Paprika) zu erhalten, wird demselben Ponceaulack, d. i. mit Barytsalzen gefällter Ponceaufarbstoff, zugesetzt, und je nach der Darstellung dieser Lacke, kann das Baryum auch in verschiedener Form darin enthalten sein; die dem Ponceau äquivalente Menge Baryum ist natürlich als Sulfat darin, doch findet sich auch manchmal kohlensaurer Baryt. Wenn die Nahrungsmittelchemiker darauf bei der Untersuchung achten wollen, werden sie Obiges bestätigt finden."

Schliesslich betheiligte sich noch Fortner[3]) an der Erörterung dieser Frage, indem er eine Analyse eines Paprikapulvers mittheilte, in welchem er 1,25 % Baryumsulfat fand. Ein lösliches Baryumsalz wurde nicht gefunden. Beanstandet wurde das Paprikapulver nicht, weil die mikroskopische Untersuchung keine bezüglichen Anhaltspunkte gab und eine absichtliche Beimengung des Baryumsulfates ausgeschlossen erschien.

Es ist bekannt, dass ausser den in den Pflanzenaschen gewöhnlich vorkommenden Elementen (Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Schwefel, Phosphor, Silicium und Chlor) auch andere zwar seltener, aber manchmal in nicht unerheblicher Menge in den Pflanzenaschen angetroffen werden. So hat Forchhammer in dem Holze der Buche, Birke und Föhre Spuren von Blei, Zink und Kupfer, in dem der Eiche Spuren von Zinn, Blei, Zink und Kobalt nachgewiesen. Das Zink ist namentlich in der Asche von auf Galmeiböden wachsenden Pflanzen vertreten, wie dies z. B. in der Umgebung von Aachen der Fall ist; es erzeugt hier sogar besondere Formen.

Hornberger hat die Aschen zweier 102- und 105-jähriger Rothbuchen auf ihren Barytgehalt untersucht und in denselben zu 0,97—1,2 % (Ba O) der Asche gefunden; der Boden, welchem die Buchen entstammten, erwies sich als in geringer Menge barythaltig. Knop fand im Nil-Schlamm, Dworzak im Weizen aus dem Nil-Thale Baryum.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 491.

[2]) Chem.-Ztg. 1899, **23**, 496.

[3]) Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**. 336.

Von der Absicht geleitet, die Frage einer Erledigung zuzuführen, wie sich die Paprikapflanze auf einem Erdboden, der Baryum- oder andere Metallsalze enthält, entwickele, in wie weit die letzteren von der Pflanze aufgenommen werden, und in welcher Menge sie etwa in den Früchten dieser Pflanze vorhanden sind, schien es mir angezeigt, direkte Kulturversuche durchzuführen.

Aehnliche Versuche sind schon von einigen Forschern mit verschiedenen Pflanzen ausgeführt worden.

E. von Gorup-Besanez[1]) hat Panicum italicum, Polygonum fagopyrum, Pisum sativum und Secale cereale in Versuchsbeeten kultivirt, deren Erde arsenige Säure, kohlensaures Kupfer, kohlensaures Blei, kohlensaures Zink, Quecksilberoxyd beigemischt enthielt. In den geernteten Pflanzen suchte er die betreffenden Substanzen nachzuweisen.

Ueber das Ergebniss dieser Untersuchungen berichtet er, wie folgt: „Werfen wir einen Rückblick auf die obenstehenden Beobachtungen, so finden wir, dass unter 14 Versuchen nicht weniger wie 10 ein vollkommen negatives Resultat ergaben, während in vier Versuchen Spuren der betreffenden Metalle nachgewiesen wurden. Drei dieser Versuche mit positivem Resultat beziehen sich auf den Nachweis des Quecksilbers und des Arsens; nun ist es aber bekannt, dass die Methoden zur Nachweisung dieser Metalle zu den allerempfindlichsten gehören, die die analytische Chemie besitzt. In allen Versuchen handelte es sich sonach, wie ich wiederhole, um Spuren, und zwar um geringe Spuren, die nur mittelst der empfindlichsten Methoden zu konstatiren waren. Wir sind daher berechtigt, aus den angestellten Versuchen den Schluss zu ziehen, dass die Pflanzen aus einem Boden, der Arsenik, Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Quecksilberoxyd in inniger Mischung enthält, entweder nichts von diesen Metallen oder nur geringe Spuren aufnehmen“.

Zu gleicher Zeit hat auch Daubeny[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, worin er Versuche beschreibt, die er über die etwaige Aufnahme von Arsenik, Baryt und Strontian in die Gersten- und Turnipspflanze anstellte. In der einen Versuchsreihe wurden die Versuchsfelder mit Lösungen der betreffenden Substanzen begossen, in der anderen wurden diese in festem Zustande (Arsensäure, salpetersaures Baryum und Strontium) vor der Saat in den Boden gebracht. Die Ernte fiel in dem zweiten Falle so reichlich aus, wie unter normalen Bedingungen und in keinem Falle wurde ein Spur jener Substanzen in den Pflanzen aufgefunden. In dem ersten Falle, wo die Lösungen der genannten Substanzen zur Anwendung kamen, fand Daubeny Spuren von Arsenik in der Gerste, und Spuren von Baryt im Turnipskraute; er ist aber der Meinung, dass dieselben den Pflanzen wohl nur äusserlich angehangen hatten.

E. Haselhoff[3]) stellte bei seinen Versuchen über die schädliche Wirkung

[1]) Annal. Chem. Pharm. **127**, 243.
[2]) Journ. Chem. Soc. **15**, 16.
[3]) Landw. Jahrbücher 1895, **24**, 962.

von baryumhaltigen Abwässern auf das Pflanzenwachsthum Wasserkulturversuche mit Mais und Pferdebohnen an, wobei er in der Nahrlösung das das Calciumnitrat in steigenden Mengen durch Baryumnitrat ersetzte. Er beobachtete dabei eine starke Schädigung im Wachsthum durch die löslichen Baryumsalze und fand bei den Pferdebohnen in der sandfreien Trockensubstanz folgende Mengen Reinasche und Baryumoxyd:

	Baryum im Liter	Reinasche	Baryumoxyd (Ba O)
I. Versuchsreihe	30—75 mg	8,63— 8,82%	0,059—0,063%
II. „	10—30 „	10,39—11,39 „	0,034—0,110 „

Ich habe die von mir zur Entscheidung der oben besprochenen Frage angestellten Versuche in folgender Art ausgeführt: Junge Paprikapflänzchen wurden in Gartenerde, die sich in Holzkisten von circa 20 cm Länge, 20 cm Breite und 10 cm Höhe befand, eingesetzt. Ein Versuchsbeet blieb ohne weiteren Zusatz, zwei anderen war Baryum- bezw. Calciumsulfat beigemischt, die übrigen wurden mit Lösungen von Baryumchlorid, Calciumchlorid, Bleichlorid, Kupfersulfat begossen, wie es weiter unten angeführt ist.

Das Einpflanzen erfolgte Anfang Juli, die Abnahme der reifen Früchte Ende Oktober. Während dieser Zeit waren die Kulturen vor Witterungseinflüssen (Regen etc.) geschützt. Die Früchte wurden in der üblichen Art getrocknet, dann nach Entfernung der Stiele und des grössten Theils des Samenlagers zerkleinert. Nach längerem Stehen im Exsikkator erfolgte die Bestimmung des Aschengehaltes, sowie des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theiles derselben.

Reine Gartenerde.

Die Erde wurde durch Begiessen mit Regenwasser befeuchtet. Die Pflanzen entwickelten sich in normaler Weise. Asche der Früchte: 9,511 %; in verd. Salzsäure unlöslich 0,146 %.

Sowohl in der Asche dieser, als auch in den Aschen aus umliegenden Gärten gesammelter Früchte konnte ich von Metallen nur immer Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium nachweisen. Einen Mangangehalt, den Béla von Bitto[1]) bei Untersuchung von Paprikafrüchten minderer Qualität, wo die Samenlager mit den Früchten vermahlen werden, fand, konnte ich ebenfalls in den für sich allein veraschten Samenlagern nachweisen.

Gartenerden mit verschiedenen Metallsalzen.

1. Baryumsulfat.

Der Gartenerde waren 100 g Baryumsulfat beigemischt. Dieselbe wur‹ › mit einer Lösung von Natriumchlorid begossen und zwar in der ersten Ze‹ ›t mit einer Lösung von 1 : 500, später 2 : 500. Im Ganzen wurden 30 g Chlo‹ ›-

[1]) Chem.-Ztg. 1892, **16**, 1836.

natrium verwendet. Anfangs entwickelten sich alle Pflanzen ganz normal, nach der Blüthezeit jedoch verloren sie ihr frisches Aussehen, blieben im Wachsthum hinter den anderen auf reinem Boden gewachsenen Pflanzen zurück. Nur bei wenigen kam es zur Fruchtbildung; die Früchte waren nicht so gross und schön, wie die normalen. Daraus ist zu entnehmen, dass diese Barytmenge der Entwicklung der Pflanzen nicht förderlich war.

Asche der Früchte = 12,146 %; in verd. Salzsäure vollkommen löslich. Die Lösung enthielt kein Baryumsalz.

2. Chlorbaryum.

Die Erde wurde anfänglich mit Lösungen von 1 g Baryumchlorid in 500 g Wasser, später mit solchen von 2 in 500 befeuchtet. Hinzugefügt wurden im Ganzen 30 g Chlorbaryum. Die Pflanzen entwickelten sich wie die in der reinen Erde kultivirten.

Asche der Früchte = 10,135 %; in verd. Salzsäure vollkommen löslich; In der Asche war Baryum nicht nachzuweisen.

Um zu sehen, wie sich die Pflanzen auf einem sehr kalkreichen Boden entwickeln, wurden Versuche mit Calciumsulfat und Chlorcalcium angestellt.

3. Calciumsulfat.

Beigemischt enthielt die Erde 100 g Calciumsulfat, begossen wurde, wie bei Versuch 1, mit Natriumchloridlösung; verbraucht wurden 30 g Kochsalz. Die Pflanzen entwickelten sich normal. Asche der Früchte 13,370 %; in verd. Salzsäure unlöslich 0,113 %.

4. Calciumchlorid.

Zur Verwendung gelangten zum Befeuchten der Erde Lösungen von anfänglich 1 g, später 2 g Calciumchlorid in 500 g Wasser. Das Aussehen der Pflanzen war normal. Im Ganzen wurden 30 g Calciumchlorid zugesetzt. Der Aschengehalt der Früchte betrug 10,904 %; in verd. Salzsäure unlöslich waren 0,08 %.

5. Bleichlorid.

Bei diesem Versuche wurden anfänglich Lösungen von 0,25 g, später 0,5 g Bleichlorid in 500 ccm Wasser zugefügt; im Ganzen 5 g Bleichlorid. Die Blätter hatten ein etwas bleiches Aussehen, sonst war aber die Entwicklung der Pflanzen normal.

Der Aschengehalt der Früchte betrug 10,158 %. Dieselbe war in verd. Salzsäure ganz löslich. Ein Bleigehalt liess sich in der Asche nicht nachweisen.

6. Kupfersulfat.

Zum Begiessen der Erde wurden Kupfersulfatlösungen von 0,25 : 500, später 0,5 : 500 verwendet; im Ganzen wurden 10 g Kupfersulfat angewendet. Das Aussehen der Pflanzen war dasselbe, wie das der normalen, der Aschengehalt der

Früchte betrug 9,744 %. Die Asche war in verd. Salzsäure vollkommen löslich. Die Untersuchung auf Kupfer hatte ein negatives Ergebniss.

An dieser Stelle kann ich eine Angabe Vedrödi's[1]) nicht unerwähnt lassen, der in einigen von ihm untersuchten reinen Paprikapulvern mit grünlich gefärbter Asche einen Kupfergehalt (circa 0,10 % Cu O) fand.

Geringe Kupfermengen können, wie von Lossen[2]) nachgewiesen wurde, beim Veraschen durch die Verwendung von Messingbrennern und Stativen in die Asche gelangen, allein es kann sich da nur um minimale Mengen handeln. Ein Gehalt von 0,1 % ist auffallend und dies um so mehr, als ich in den Früchten der auf einem kupferhaltigen Boden kultivirten Pflanzen einen Gehalt von Kupfer nicht nachweisen konnte. Ob aber nicht bei einem höheren Gehalt an Kupfer im Boden eine Aufnahme des letzteren stattfindet, müssten erst weitere Versuche zeigen, die ich in der nächsten Zeit auszuführen gedenke.

Aus den von mir ausgeführten Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Paprikapflanze aus einem Boden, der Baryum- und Bleisalze enthält, von diesen nichts aufnimmt und dass aus einem Vorhandensein dieser Metallverbindungen in der Asche der Früchte auf eine absichtliche Beimengung derselben geschlossen werden darf.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass wenn die Versuche mit reinen Sandböden oder mit Wasserkulturen ausgeführt worden wären, in welchen die Salze im löslichen Zustande verbleiben und nicht wie in einem kalkreichen Kulturboden durch Humus gebunden bezw. mit den Kalkverbindungen umgesetzt werden konnten, wohl eine Aufnahme der Metalle erfolgt wäre bezw. die Pflanzen eingegangen wären. Ich habe jedoch absichtlich zu meinen Versuchen Gartenerde verwendet, weil mir dies den thatsächlichen Verhältnissen mehr zu entsprechen schien.

II. Aschengehalte verschiedener Paprikasorten.

Der verhältnissmässig hohe Aschengehalt, den ich bei den in meinem Garten kultivirten Paprikafrüchten fand, veranlasste mich, der Frage über die Höhe der Aschenmenge verschiedener Paprikasorten näher zu treten. Es schien dies um so mehr geboten, als ich in der mir zugänglichen Litteratur mehrere auch auf diese Frage eingehende Arbeiten fand, aus welchen hervorgeht, dass das Maximum des möglichen Aschengehaltes zu 9 % angenommen und auf diese Annahme eine Beurtheilung der Reinheit der Paprika begründet wird.

Die erste Arbeit aus neuerer Zeit über die Untersuchung von Paprika stammt von Strohmer[3]). Derselbe fand bei der Aschenbestimmung in 3 Handelssorten nachstehende Werthe: Rosenpaprika (Prima) 5,10 % — (Sekunda) 5,66 % —

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde, 1893, 7, 385.
[2]) Jahresbericht der Chemie 1865.
[3]) Chem. Centralblatt 1884, 577.

Königspaprika 7,14 %. Diese Probe enthielt Theile des Fruchtbodens und des Stieles der Paprikafrucht.

Eine eingehende Arbeit „Ueber die Verfälschung der Paprikawaaren" rührt von Béla von Bitto[1]) her. Derselbe bezeichnet als die beste Waare der sog. Rosenpaprika, welche sich durch schöne rothe Farbe und milden Geschmack auszeichnet. Man stellt diese Sorte aus den schönsten ausgewählten und bestentwickelten rothen Schoten dar, welche vom Samen und Samenträger getrennt, gewaschen und getrocknet werden. Dann werden die Schalen (ohne Samenträger) mit dem Samen zusammen vermahlen. Die weniger schönen Schoten geben die Produkte zweiter Klasse.

Die gewöhnlichen Fabrikate werden im Allgemeinen durch das Mahlen der ganzen Schote erhalten, ohne dass auf die Auswahl derselben Rücksicht genommen wird, wodurch die blasse Farbe dieser Produkte bedingt ist. Die in der Litteratur enthaltene Angabe, dass die blasse Farbe der Paprikapulver von der Vermahlung unreifer Schoten herrühre, ist unrichtig, da es Schoten giebt, die auch im völlig reifen Zustande von blasser gelblicher Farbe sind. Derselbe Verfasser führt aus einer Reihe von Untersuchungen folgende Aschengehalte an:

Rosenpaprika von Pálfy, Szegedin . . . . 5,330 %,
Rosenpaprika von Szenes, Budapest . . . . . . 5,292 %,
Paprika mittlerer Qualität von Szenes, Budapest . 6,420 %.

Die Aschenmenge schwankt bei reinen Produkten erster Qualität zwischen 5 und 6,5 %, bei Produkten zweiter Qualität bis 7 %. Die Farbe der Asche ist bei Rosenpaprika weiss oder grauweiss, bei Produkten geringerer Qualität in Folge des Mitvermahlens der stärker manganhaltigen Samenlager von grünlicher Farbe. Die Asche reiner Waare ist in verdünnter Salzsäure sehr leicht und und beinahe vollständig löslich. Die Menge des in verdünnten Säuren unlöslichen Rückstandes hängt gewöhnlich davon ab, wie die Waaren bei der Fabrikation behandelt werden.

Bezüglich der Verfälschungen des Paprika sagt von Bitto: Eine der häufigsten ist jene mit Blei in Form von Mennige. Hierauf folgen die Verfälschungen mit mineralischen Beimengungen, als Mörtel, erdigen Bestandtheilen etc. seltener direkt mit Ziegelmehl; dann mit stärkehaltigen Substanzen, besonders mit Maismehl und dergleichen mehr; doch findet eine Verfälschung mit mineralischen Substanzen im Allgemeinen nur in geringerem Maasse statt. In den meisten Fällen dürfte die gefundene mineralische Substanz nur von der unreinen Behandlung der Produkte herrühren. Der Verfasser fand in 8 Proben Mennige (Asche 6,13—9,46 %), in einer Probe Maismehl (Asche 6,5 %), in vier Proben mineralische gewichtsvermehrende Substanzen (9,58—11,72 % Asche) und in einer Probe Ziegelmehl (13,10 % Asche).

Einen weiteren Beitrag zur Untersuchung des Paprika lieferte Vedrödi[2]).

[1]) Chem.-Ztg. 1892, 16, 1836.

[2]) Zeitschr. f. Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Waarenkunde 1893, 7, 385.

Er unterscheidet ebenfalls zwei Sorten bezüglich der Farbe und zwar eine heller rothe, die als feinste Waare gilt mit mildem Geschmack (Rosenpaprika) und eine dunklere, etwas schärfer schmeckende, der sogenannte gewöhnliche Paprika. Bei der Fabrikation der ersteren Sorte werden die inneren Theile der Früchte, die Häutchen und Samen möglichst vollständig entfernt, so dass der Rosenpaprika nur aus der gereinigten rothen Hülle der Schoten besteht; der gewöhnliche Paprika wird aus den ganzen Schoten dargestellt.

Als sehr wichtiges Merkmal der Reinheit des Paprikas bezeichnet Vedrödi seinen Gehalt an Asche.

Die von ihm ausgeführten Aschenanalysen beziehen sich nicht nur auf die ganzen Früchte, sondern auch auf Theile derselben.

Vedrödi fand:

1. Durch Verbrennung der äusseren rothen Hülle für sich: 4,10 % bis 5,96 % Asche.

2. Durch Verbrennen der ganzen und fehlerfreien Schoten sammt den inneren häutigen Theilen und sammt den Samen 5,71—6,34% Asche.

3. Durch Verbrennen der ganzen, jedoch fehlerhaften Schoten sammt den inneren häutigen Theilen und sammt den Samen 7,93—8,64 % Asche.

4. Beim Verbrennen der inneren häutigen werthlosen Theile ohne den Samen 7,63—8,10 % Asche.

5. Beim Verbrennen des Paprikasamens für sich 3,25—3,85 % Asche.

Aus diesen Bestimmungen zieht derselbe folgenden Schluss: „Von den einzelnen Theilen der Frucht geben daher die inneren Fruchthäute die meiste Asche und gerade diese Theile werden sehr häufig zur Verunreinigung des reinen und guten Paprika benutzt; umsomehr, indem die letzteren als ganz werthlose Abfälle der Paprikafabrikation in grosser Menge zur Verfügung stehen. Mit dem guten Paprika gemischt, verliert letzterer seine schöne Farbe, wird hierbei viel stärker und hat einen grösseren Aschengehalt.

Zum Schlusse sagt dann Vedrödi bezüglich des Aschengehaltes wörtlich:

„Aus meinen Versuchen ist zu ersehen, dass der reine Paprika höchstens 8,64 % Asche giebt; wenn wir daher bei der Analyse desselben mehr als 9 % Asche finden, so kann das Superplus mit Bestimmtheit einer Verfälschung zugeschrieben werden.“

Vedrödi fand bei der Untersuchung von 100 Paprikaproben 78 derselben vollkommen rein, die übrigen verunreinigt oder verfälscht. Als Verunreinigungen stellte derselbe fest das Vorhandensein der inneren werthlosen Theile der Paprikafrüchte (Samen und Samenhalter) als Verfälschungen: Maismehl, Eichenrinde, Sandelholz, Ziegelmehl und Ockererde; in keinem einzigen Falle Mennige.

v. Vogl[1]) fand bei Aschenanalysen eines Handelspaprikas, sowie bei selbstgezogenen Capsicumfrüchten 5 % Asche, während er bei verfälschten Handelswaaren 7—8—12 % Asche erhielt.

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungsmittel.Untersuchung, Hygiene, Waarenkunde etc. 1895, 9, 377.

Schliesslich giebt Hockauf[1]) in seiner Arbeit „Ueber Aschengehalte von Drogen aus dem Pflanzenreiche" für Paprika folgende Werthe an:

Fruchthaut . . .	6,785 %	Gesammtasche und	0,03 %	In Salzsäure unlösliche Bestandtheile.
Ganze Samen . .	3,078 %	- -	Spur	
- - . .	2,800 %	- -	-	
Gepulvert. Paprika	9,000 %	- -	0,350 %	
- -	8,910 %	- -	0,610 %	

Derselbe war mit einem Bleisalz (gefärbte Cerussa) verfälscht".

Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass ein so hoher Aschengehalt, wie ich ihn bei den Früchten der in der reinen Gartenerde kultivirten Paprikapflanzen fand, bei unverfälschten Paprikasorten, wie schon erwähnt, nicht gefunden wurde. Es war mir daher von Interesse, mehrere Sorten hiesiger Paprikafrüchte auf ihren Aschengehalt zu untersuchen. Zu diesem Zwecke habe ich aus verschiedenen hiesigen Gärten Paprikafrüchte gesammelt und dieselben nach Entfernung des Stieles und Kelches, sowie des grössten Theiles des Samenlagers gepulvert. Das Pulver bestand daher aus den sogenannten Schoten sammt den inneren häutigen Theilen und den Samen. 2 — 3 g des Pulvers wurden nach 24-stündigem Stehen im Exsikkator verascht. In der Asche wurde hierauf der in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Theil bestimmt.

Dabei erhielt ich folgende Werthe:

No.	Asche	In Salzsäure unlöslich	No.	Asche	In Salzsäure unlöslich
1	7,123 %	0,216 %	6	9,395 %	0,119 %
2	7,339 -	0,064 -	7	9,490 -	0,135 -
3	7,787 -	0,101 -	8	9,511 -	0,146 -
4	8,382 -	0,344 -	9	10,012 -	0,343 -
5	9,247 -	0,297 -	10	10,027 -	0,276 -

Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, dass man bei unverfälschten Proben auch Aschengehalte bis zu 10 % finden kann, wobei ich von den extremen Fällen, wo ich die Pflanzen auf einem gypshaltigen Boden kultivirte und mit Salzlösungen begoss, in welchen Fällen ich Aschenmengen bis zu 13,370 % erhielt, ganz absehen möchte. Freilich habe ich die Früchte sammt den inneren Partieen derselben gepulvert, es stellten daher diese untersuchten Pulver, wie Vedrödi es bezeichnet, keine vollkommen reinen, sondern durch die inneren Häute und Samen der Früchte verunreinigte Sorten dar.

Es geht aber auch aus diesen Bestimmungen hervor, dass man die Aschenmenge von 9 %, die Vedrödi als die äusserste Grenze bei den durch die inneren Bestandtheile der Frucht verunreinigten Paprikapulvern setzt und bei denen er ein Mehr mit Bestimmtheit als ein Zeichen der Verfälschung ansieht, nicht ohne Weiteres gelten lassen kann. Auch in den Vorschlägen zur Beurtheilung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie in den verschiedenen Lehrbüchern ist von einer Grenzzahl oft die Rede. In den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungsmitteln für das deutsche

[1]) Zeitschr. des Allgem. österr. Apotheker-Vereines 1898, **52**, 438.

Reich (Heft II S. 55) ist als höchste Grenzzahl für Paprika 6,5 % Asche und 1 % in Salzsäure Unlösliches festgestellt.

Die Schweizer Chemiker schlagen nur 5 % Aschengehalt vor. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Asche darf nicht mehr als 5 % der Gesammtmenge betragen.

Im Entwurfe von A. Vogl und T. F. Hanausek für den Codex alimentarius austriacus (Kapitel Gewürze) wird ein Aschengehalt von 5 %—6 % gefordert; ebenso ist in den meisten Handbüchern von einem Aschengehalte von 5—6 % die Rede.

Es könnten auf diese Weise die obigen Paprikaproben, die man bei der mikroskopischen Untersuchung, als mit Samen und den inneren Theilen der Frucht verunreinigt finden würde, durch den höheren Aschengehalt (bis 10 %) leicht den Schein einer verfälschten Waare auf sich laden. Es wäre daher angezeigt, die Grenze für den zulässigen Aschengehalt auf 10 % zu erhöhen, damit aber dadurch nicht einer Verfälschung durch Beschwerungsmittel Vorschub geleistet wird, ist eine weitere chemische Untersuchung der Asche und des in verd. Salzsäure unlöslichen Theiles derselben von grösster Wichtigkeit. Man könnte auch erwägen, ob sich nicht eine Eintheilung der Proben nach der Höhe des Aschengehaltes empfehlen würde, etwa in der Weise, dass die Waare mit einem niederen Aschengehalt (5 bis höchstens 6 %) als Prima, diejenige, welche über 6 % enthält als Sekundawaare zu bezeichnen wäre, wobei vorausgesetzt ist, dass sich die betreffenden Proben bei der mikroskopischen Untersuchung als rein erwiesen und auch die Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Antheiles der Asche ein befriedigendes Ergebniss geliefert hat. Die Bestimmung und nähere chemische Untersuchung dieses Antheiles der Asche bildet, wie aus meinen weiteren Untersuchungen von verschiedenen Handels-Paprikasorten hervorgeht, ein weiteres werthvolles Merkmal für die Reinheit des Paprika.

Bei der Bestimmung der Asche und des in Salzsäure unlöslichen Antheiles derselben von 25 verschiedenen Paprikapulvern, die theils aus hiesigen, theils aus Wiener grösseren und kleineren Geschäften stammten, habe ich nachstehende Werthe erhalten:

No.	Asche	In Salzsäure unlöslich
1	5.715 %	0,198 %
2	5,715 -	0,205 -
3	5,729 -	0,149 -
4	5,870 -	0,124 -
5	5,879 -	0,100 -
6	6,074 -	0,186 -
7	6,215 -	0,497 -
8	6,321 -	0,348 -
9	6,393 -	0,249 -
10	6,534 -	0,257 -
11	6,946 -	0,173 -
12	6,987 -	0,334 -
13	7,042 -	0,599 -
14	7,062 %	1,078 %
15	7,082 -	1,172 -
16	7,254 -	1,126 -
17	7,292 -	0,899 -
18	7,444 -	0,992 -
19	7,462 -	1,044 -
20	7,566 -	1,415 -
21	7,669 -	0,771 -
22	7,960 -	0,746 -
23	7,986 -	0,680 -
24	8,813 -	2,003 -
25	8,921 -	1,011 -

Der Aschengehalt schwankt, wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich ist, zwischen 5 bis fast 9 %, der in Salzsäure unlösliche Antheil der Asche zwischen 0,1 bis 2 %.

Diese hohen Gehalte an in Salzsäure unlöslichen Bestandtheilen der Asche, wie sie No. 14—25 aufweisen, sind entweder auf die unreine Aufbewahrung oder Vermahlung zurückzuführen oder auf eine Beimischung fremder, der Paprikafrucht nicht angehöriger Substanzen, da solche Mengen selbst bei den Paprikaproben mit hohen Aschengehalten, wie ich sie bei den selbst gepulverten Sorten erhielt, nie vorkamen.

Bei der weiteren Untersuchung dieses Theiles der Asche stellte sich nun heraus, dass derselbe bei einigen aus Baryumsulfat, bei anderen aus Mennige bestand.

Die Menge des Baryumsulfats ist zu gering, als dass es zum Zwecke der Beschwerung der Pulver dienen würde, dagegen dürfte es von der Beimischung eines Farbstoffes herrühren.

Wie schon erwähnt, giebt Kaiser an, dass zur Dunkelrothfärbung einer minderwerthigen Waare ein mit Barytsalzen gefüllter Ponceaufarbstoff Verwendung findet. Diese Angabe habe ich auch von Kral[1]) bestätigt gefunden, welcher 2 Proben von Farbstoffen untersuchte, die unter dem Namen „Chromroth" von einer Fabrik in den Handel gebracht werden und zum Färben von Paprika empfohlen wurden. Diese erwiesen sich als Chrysaureïn mit 60 % Baryumsulfat. Ein von Kral angestellter Versuch ergab, dass mit diesen Farben einer gelben billigen Paprika durch Beimischung derselben eine schöne rothe Farbe, wie sie die Primawaaren aufweisen, verliehen wurde. Die Beimischung von Mennige ist auch wohl nur so zu erklären, dass es die Rolle eines Farbstoffes spielen soll. Dasselbe ist auch von Béla von Bitto in mehreren Handelspaprikasorten gefunden worden.

Bemerken möchte ich noch, dass sich bei der mikroskopischen Untersuchung die Proben No. 14—25 ebenfalls nicht als rein erwiesen, indem ich in denselben der Paprika nicht angehörige Stärkekörner fand.

Wenn ich das Ergebniss dieser Untersuchungen zusammenfasse, so lässt sich sagen, dass aus einem erhöhten Aschengehalt allein noch nicht auf eine Verfälschung der Paprikapulver geschlossen werden darf, dass vielmehr durch mikroskopische Untersuchung festzustellen ist, ob das Paprikapulver fremde Beimengungen enthält. In zweifelhaften Fällen muss die Bestimmung der Menge des in verdünnter Salzsäure unlöslichen Theiles der Asche und die qualitative Untersuchung dieses Rückstandes sowohl, als auch der salzsauren Lösung vorgenommen werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1893, 17, No. 35.

Ueber die Bedeutung einer geordneten Milchkontrolle für die Städte.

Von

Dr. A. Lam.

Mittheilung aus dem städtischen Laboratorium v. d. Keuringsdienst van Voedingsmiddelen in Rotterdam.

Die nachfolgenden Zeilen zeigen, welche grosse Bedeutung abgesehen von der Aufdeckung verfälschter Milch eine geordnete Milchkontrolle für die Städte auch in der Richtung hat, dass durch dieselbe nicht nur die minderwerthige Waare möglichst beseitigt wird, sondern auch die Güte der Milch im Ganzen eine wesentliche Zunahme erfährt. In Rotterdam ist eine geordnete und regelmässige Milchkontrolle seit dem Jahre 1893 eingeführt und hat sich seit dieser Zeit sehr deutlich der günstige Einfluss der Kontrolle auf die Beschaffenheit der verkauften Milch erkennen lassen.

Die nachfolgende Uebersicht zeigt die Zahl der Beanstandungen in den Jahren 1893 bis 1899, so wie die relative Abnahme der beanstandeten Milchproben oder mit anderen Worten die relative Besserung in der Beschaffenheit der zum Verkaufe gelangten Milch von Jahr zu Jahr. Beanstandet wurde diejenige Milch, deren Trockensubstanzgehalt weniger als 11% und deren Fettgehalt weniger als 2,5% betrug.

	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899
Beanstandete Milch %	49,0 %	20,3 %	11,9 %	5,3 %	3,3 %	3,7 %	3,8 %
Procentige Abnahme der Beanstandungen von Jahr zu Jahr		58,6 %	41,5 %	55,5 %	37,5 %	—	—

Seit dem Jahre 1897 scheint somit das durch eine geordnete Milchkontrolle überhaupt erreichbare Minimum der Beanstandungen erlangt zu sein. In Wirklichkeit ist die Beschaffenheit der Milch aber auch seit dem Jahre 1897 noch eine bessere geworden. Bis zum Jahre 1897 wurden die Milchproben ohne besondere Auswahl überall dort genommen, wo überhaupt ein Milchverkauf stattfand; in den Jahren 1898 und 1899 dagegen waren die Inspektoren der Nahrungsmittelkontrolle angewiesen, hauptsächlich Proben an den Stellen zu entnehmen, bei denen der Verdacht vorhanden war, dass sie dann und wann verfälschte oder minderwerthige Milch lieferten.

Es ist einleuchtend, dass in diesem Falle der Procentsatz von zu beanstandender Milch höher sein wird, als wenn die Untersuchung sich ohne Auswahl auf alle zum Verkaufe gelangende Milch beziehen würde. Die Besserung in der Beschaffenheit der Milch ergiebt sich aber auch noch auf andere Weise. Wenn die gefälschte bezw. minderwerthige Milch in der That mehr und mehr verschwunden ist, dann muss auch der mittlere Gehalt der Milch seit

dem Jahre 1893 ein höherer geworden sein. In der That ist dies der Fall. Wenn man z. B. den Fettgehalt der Milch in den Monaten September bis December 1893 und 1899 vergleicht, so ergeben die 150 bis 180 monatlichen Untersuchungen folgenden mittleren Fettgehalt.

Jahr	September	October	November	December
1893	2,34 %	2,40 %	2,67 %	2,69 %
1899	3,17 -	3,15 -	3,21 -	3,28 -
Also im Jahre 1899 mehr Fett	0,83 %	0,75 %	0,54 %	0,59 %

Es ist also eine recht erfreuliche Besserung in der Beschaffenheit der Milch zu erkennen, deren wirthschaftliche Bedeutung nicht zu unterschätzen ist.

Wenn man berücksichtigt, dass der tägliche Milchverbrauch in Rotterdam nahezu 100000 l beträgt, so besagt das obige Ergebniss, dass in Rotterdam z. B. im September 1899 täglich über[1]) 100 000 × 8,3 g = 830 kg Milchfett mehr verabreicht werden, als im Jahre 1893. Diese Milchfettmenge reicht aus zur Herstellung von mehr als 800 kg Butter im Werthe von 630 Holl. Gulden oder von mehr als 1050 M. Diesem täglichen Mehrwerth der Milch entspricht ein jährlicher Gewinn von 230000 Holl. Gulden oder 383000 M. Der wirthschaftliche und ebenso der Nährwerth der Milch haben mithin seit dem Jahre 1893 eine bedeutende Zunahme erfahren, denn der Preis der Milch ist nach wie vor derselbe geblieben.

Seit dem Jahre 1895 sind seitens des hiesigen Laboratoriums regelmässig, wöchentlich einmal bei drei bis sieben verschiedenen Viehhaltern Milchproben entnommen worden. Die Milch wurde im Beisein eines Laboratoriumsdieners, der auf Reinheit der Milchgefässe und sonstige Vorsichtsmaassregeln zu achten hatte, gemolken und von dem Diener selbst nach wiederholtem Mischen der Milch die Probe entnommen. Auf diese Weise wurde eine grosse Zahl zuverlässig entnommener Proben der Mischmilch einer grösseren Anzahl von Kühen verschiedener Herkunft gewonnen. Die Untersuchung dieser Proben „Kontrollmilch“ führte zu Mittelwerthen, die in den einzelnen Jahren nur wenig schwankten. Es wurden für die „Kontrollmilch“ folgende Mittelwerthe gefunden:

Jahr	Spec. Gewicht bei 15° C.	Trockensubstanz %	Fett %	Fettfreie Trockensubstanz %	Fett in der Trockensubstanz %	Milchzucker (polarimetrisch bestimmt) %
1895	1,0313	12,10	3,50	8,60	28,9	—
1896	1,0314	12,16	3,54	8,62	29,1	4,89
1897	1,0314	12,25	3,64	8,61	29,7	4,97
1898	1,0316	12,29	3,62	8,67	29,5	4,77
1899	1,0313	12,33	3,65	8,68	29,6	4,82

Auch die Höchst- und Niedrigstwerthe für die Bestandtheile der einzelnen Milchproben schwanken in den verschiedenen Jahren nur wenig, so dass man

[1]) Da 1 l Milch durchschnittlich 1,03 kg wiegt.

die vorstehenden Zahlen als mittlere Zusammensetzung der Milch der hiesigen Gegend ansehen kann.

Vergleicht man nun den mittleren Fettgehalt der „Kontrollmilch“ mit dem oben mitgetheilten mittleren Fettgehalt, welcher bei der verkauften Milch in den einzelnen Monaten ermittelt wurde, so ersieht man, dass der Fettgehalt der verkauften Milch wesentlich niedriger ist als der der „Kontrollmilch“-Proben. Diese Erscheinung kann darin begründet sein, dass entweder die Verkaufsmilch noch in hohem Maasse gefälscht wird, oder aber die untersuchte Verkaufsmilch ist von Hause aus minderwerthiger als die Kontrollmilch d. h. die untersuchten Verkaufsmilchproben sind keine wirklichen Durchschnittsproben aller zum Verkaufe gelangenden Milchsorten. Letzteres ist in der That der Fall. Denn, wie ich oben schon ausführte, werden bei der Kontrolle der Marktmilch die Proben hauptsächlich bei solchen Verkäufern entnommen, von denen bekannt ist, dass sie eine minderwerthige Milch liefern. Es bleibt aber noch immer die Möglichkeit bestehen, dass die Milch ausserdem noch in merklichem Maasse gefälscht wird.

Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, liegt es nahe, den Fettgehalt der Kontrollmilch und den der Verkaufsmilch in den einzelnen Monaten des Jahres zu vergleichen. Aus Gründen der inneren Einrichtung der hiesigen Nahrungsmittel-Kontrolle habe ich diesen Vergleich erst im September 1898 begonnen und ihn bis Ende 1899 fortgesetzt. Die nachfolgende Tabelle zeigt die entsprechenden Fettgehalte von Kontrollmilch und Marktmilch in den einzelnen Monaten. Es betrug der mittlere procentige Fettgehalt:

	1898				1899												
	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dec.	Mittel
Kontrollmilch	3,62	3,68	3,69	3,55	3,55	3,60	3,64	3,75	3,70	3,52	3,61	3,56	3,77	3,64	3,66	3,77	**3,65**
Marktmilch	3,11	3,18	3,21	3,14	3,13	3,14	3,17	3,22	3,14	3,02	3,04	3,11	3,17	3,15	3,21	3,28	**3,15**
Differenz	0,51	0,50	0,48	0,41	0,42	0,46	0,47	0,53	0,56	0,50	0,57	0,45	0,60	0,49	0,45	0,49	**0,50**

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, gehen der Fettgehalt der Kontrollmilch und der der Marktmilch in den einzelnen Monaten nahezu vollständig parallel. Noch besser erhellt dieser Parallelismus aus der graphischen Darstellung (Fig. 28) auf S. 475.

Beim Vergleich der obigen Zahlen und der nachstehenden Kurven für den Fettgehalt der Kontrollmilch und der Marktmilch kommt man zu der Ueberzeugung, dass im Grossen und Ganzen die Milchfälschungen nicht die Ursache der Minderwerthigkeit der Marktmilch gegenüber der Kontrollmilch sind. Denn, wenn gleiche Erfolge auf gleiche Ursachen hinweisen, so kann auch der unzweifelhafte Parallelismus zwischen dem Fettgehalt der Kontrollmilch und Marktmilch in den einzelnen Monaten des Jahres nur durch die gleichen Umstände verursacht sein. Da aber bei der Kontrollmilch Fälschungen bestimmt

ausgeschlossen sind, so wird man auch annehmen müssen, dass Fälschungen auch bei der Marktmilch keinen erheblichen Einfluss auf die mittlere Zusammensetzung der Milch gehabt haben.

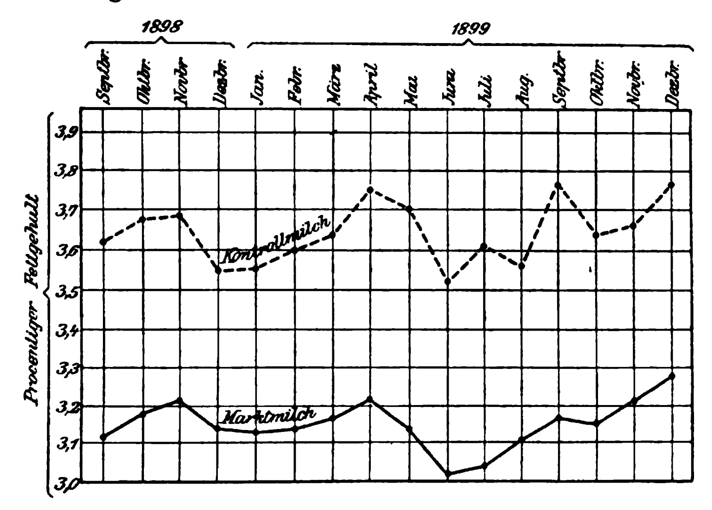


Fig. 28.

Die vorstehenden Zeilen zeigen, wie man durch Vergleich einer genügenden Zahl von Kontrollmilch- und Marktmilchproben einen Einblick in den Erfolg der Milchkontrolle erhält.

Referate.

Fleisch, Fleischwaaren und diätetische Nährmittel.

Franz Lehmann: Ueber die Qualität des Karpfenfleisches. — Allgem. Fischerei-Ztg. 1900, **25**, 91—96.

Die Untersuchung des Fleisches von Karpfen, die in verschiedener Weise gefüttert worden waren, ergab folgende Werthe:

Bestandtheile.	Die Karpfen wurden gefüttert mit			
	Fleischmehl und Mais %	Mais und Lupinen %	Lupinen %	Nicht gefüttert %
Wasser	73,89	71,60	74,92	78,85
Trockensubstanz	26,11	28,40	25,08	21,15
Stickstoffsubstanz*)	16,73	16,17	17,11	17,38
Fett	8,34	11,13	6,82	2,57
Asche	1,13	1,12	1,16	1,22
Stickstoff	2,94	2,68	2,84	2,91
Ausbeute an Fleisch	45,3	45,8	46,6	45,3
Jodzahl des Fettes	72,1	99,2	83,2	87,9

*) Die Stickstoffsubstanz ist aus der Differenz: Trockensubstanz minus (Fett und Asche) berechnet.

Aehnlich wie die landwirthschaftlichen Nutzthiere lassen sich auch die Karpfen mästen. Das Fett der Futtermittel beeinflusst auch hier die Beschaffenheit des Körperfettes, wie aus der Jodzahl der Fette ersichtlich ist. Die gemästeten, fettreichen Karpfen haben den geringsten Wassergehalt. Ein gewisser Fettgehalt verbessert die Qualität des Karpfenfleisches, wenn er zu gross wird, wirkt er qualitätsvermindernd. Der Karpfen ist bisher irrthümlicherweise für einen fettarmen Fisch gehalten worden; er gehört oft zu den fettreichen Fischen und enthält bis zu 42% Fett in der Trockensubstanz, eben soviel wie der Lachs. Durch die Mästung wird die Fleischmenge nur wenig gesteigert; hauptsächlich bewirkt sie einen erheblichen Fettansatz. *K. Windisch.*

A. Pettersson: Experimentelle Untersuchungen über das Konserviren von Fleisch und Fisch mit Salz. — Berl. klin. Wochenschr. 1899, **36**, 915—916.

Verschiedene Fisch- und Fleischproben wurden mit 5—23% Kochsalz versetzt, bei einer Temperatur von 25° C. aufbewahrt und $2^1/_2$ Monate beobachtet. Es wurde hierbei festgestellt, dass erst bei 15%-igem Kochsalzgehalt eine geringe, bei 20%-igem Gehalt eine befriedigende Hemmung der Bakterienentwicklung eintrat. Von den Zersetzungsprodukten wurden Schwefelwasserstoff (durch Bleiacetatpapier), Indol (Nitrosoreaktion), Phenol (Tribromphenolreaktion) nachgewiesen. Das Auftreten dieser Produkte zeigt folgende Tabelle:

Kochsalz %	Im Fisch			Im Fleisch		
	Schwefelwasserstoff	Indol	Phenol	Schwefelwasserstoff	Indol	Phenol
5	am 6. Tage	16. Tage	55. Tage	am 6. Tage	26. Tage	0
8	- 14. -	29. -	75. -	- 12. -	75. -	0
10	- 28. -	68. -	0	- 40. -	75. - (Spur)	0
12	- 58. -	75. -	0	0	0	0

Fisch wird also schneller zersetzt als Fleisch und eine stärkere Salzkoncentration ist nöthig, um die Fäulniss zu verhindern. In allen Proben mit einem Kochsalzgehalt von 15% und darunter waren Ammoniak, Pepton und Buttersäure fast stets nachzuweisen. In Proben von Fisch mit 10—12% und von Fleisch mit 8—10% kamen ausser Kokken und Stäbchen auch höhere Organismen vor (Aktinomycespilze); beim Fisch mit mehr als 12% und beim Fleisch mit mehr als 10% Kochsalz war ein Wachsthum von Stäbchen nicht mehr festzustellen, wohl aber vegetirten üppig die Kokken. Bei einer Koncentration von 15% Kochsalz vegetirte im Fisch und im Fleisch ein Sprosspilz, der wahrscheinlich mit der von Wehmer aus Heringslake gezüchteten „Salzhefe" identisch ist. (Centrbl. Bakteriol. II Abth. 1897, **3**, 209.) Es scheinen somit bei höherer Salzkoncentration nur eine geringe Zahl von Organismen mit grösserer Anpassungsfähigkeit gegen Kochsalz zu gedeihen. Verf. betrachtet es ferner als sicher, dass bei den Handelskonserven mit niedrigem Kochsalzgehalt (Anchovis, Matjeshering etc.) der specifische Geruch, Geschmack, Farbe und Konsistenz durch Mikroorganismen hervorgerufen wird. *Max Müller.*

W. Silberschmidt: Ein Beitrag zur Frage der sogenannten Fleischvergiftung. — Zeitschr. Hyg. 1899, **30**, 328—38.

In der Schweiz erkrankten im September 1898 45 Personen nach dem Genuss einer Wurstsorte, die dort unter dem Namen „Landjäger" in den Handel kommt. Unter dieser Bezeichnung versteht man eine Wurst von abgeplatteter Form, zu deren Herstellung Ochsen- oder Kuhfleisch vermengt mit Schweinefett (Speck) verwendet wird.

Fleisch und Speck werden so gehackt, dass die Fettstückchen einen Durchmesser von ungefähr $^1/_2$ cm behalten, das Ganze stark gewürzt und etwas Wasser hinzugefügt. Die Würste werden dann gepresst, etwa 2 Tage geräuchert, an der Luft getrocknet und in rohem, ungekochtem Zustand genossen. Verf. erhielt nun 10 solcher Würste zur bakteriologischen Untersuchung, um die Ursache der Erkrankungen, die bei einer so grossen Anzahl Menschen nach dem Genuss eingetreten waren, festzustellen. Diese Krankheitserscheinungen bestanden in starkem Erbrechen, Leibschmerzen, Diarrhöen, Fieber, grosser Mattigkeit und heftigem Durstgefühl. In den meisten Fällen kam die Erkrankung ungefähr 24 Stunden nach Genuss der verdächtigen Würste zum Ausbruch. Die Erkrankungsdauer schwankte zwischen 1 bis 30 Tagen, die meisten Patienten befanden sich etwa 14 Tage in ärztlicher Behandlung und waren erst nach 3 Wochen wieder vollständig arbeitsfähig. Ein Patient starb $2^1/_2$ Tage nach dem Genuss der fraglichen Wurst. Die zuerst vorgenommene chemische Untersuchung hatte zu keiner Beanstandung geführt, da Geruch und Geschmack nicht abnorm, Reaktion sauer, Ammoniak nicht nachweisbar und die Prüfung auf Vorhandensein von Bor, Arsen, Phosphor negativ ausgefallen war. Die verdächtigen Würste waren aus Rindfleisch hergestellt, das von gesunden Rindern stammte, dagegen war das Schweinefett (Speck) von dem betreffenden Metzger bereits Mitte August gekauft, mit Konservesalz vermengt und bis zur Herstellung der Würste (1. Sept.) aufbewahrt worden. Verf. fand den Geschmack der Würste nicht unangenehm, jedoch fiel ihm auf, dass die Masse nicht so fest und gleichmässig war, wie die der zur Kontrolle gekauften guten Würste; ferner war das Fleisch der verdächtigen Würste von bräunlicher Farbe und liess sich leicht zerfasern. Auf dem Querschnitt war der Geruch nicht unangenehm, hingegen trat bei den längs aufgeschnittenen Landjägern ein unangenehmer, ranziger Geruch auf, der bei den Kontrollwürsten nicht beobachtet wurde. Der Speck der verdächtigen Würste roch ranzig. Bei der bakteriologischen Untersuchung gelang es regelmässig zwei verschiedene Mikroorganismen zu isoliren, nämlich eine verflüssigende Art, deren Kulturen und mikroskopisches Verhalten denen des Proteus vulgaris entsprachen, und einen die Gelatine nicht verflüssigenden Bacillus, der die typischen Eigenschaften des Bacterium coli commune aufwies. Bei den Kontrollversuchen mit guten Würsten konnte nur ein einziges Mal Proteus aus einer auf Gelatine überimpften Bouillonkultur nachgewiesen werden; dagegen wurde Bact. coli stets, wenn auch nicht so zahlreich wie bei den verdächtigen Würsten, gefunden. Die Zahl der in den verdächtigen Landjägern zur Entwicklung gekommenen Kolonien von Proteus war zu Beginn der Untersuchung am grössten, nach und nach entwickelten sich weniger verflüssigende Kolonien und nach 2—3 Monaten waren nur noch vereinzelte Proteuskolonien bemerkbar, die Zahl der nicht verflüssigenden nahm dagegen kaum ab. Verf. stellte zahlreiche Fütterungs- und Impfungsversuche mit den üblichen Versuchsthieren an, jedoch führten diese zu keinem beweiskräftigen Ergebniss, da sehr oft auch die mit den guten Kontrollkulturen geimpften bezw. gefütterten Thiere zu Grunde gingen. Ferner unternahm Verf. Thierversuche, um die Anwesenheit von Ptomainen festzustellen. Er konnte nun zwar giftige Stoffe in den verdächtigen Würsten nachweisen, jedoch war die Wirkung auf den Thierkörper nicht mit derjenigen des von van Ermengen bei seinen Versuchen über Botulismus isolirten Bacillus zu vergleichen (Centrbl. Bakteriol. I. Abth., 1896, **19**, 442; diese Zeitschr. 1898, **1**, 257), auch gelang es nicht, in den Kulturen diesen Mikroorganismus nachzuweisen. Nach den Ergebnissen der Untersuchung glaubt Verf. annehmen zu dürfen, dass sich das

zur Herstellung der Würste verwendete Material (Speck oder Fleisch oder beides) bei der Verarbeitung im Hochsommer bereits in Zersetzung befand und zahlreiche lebensfähige Mikroorganismen enthielt. Durch die nicht lange genug ausgeführte Räucherung wurden diese Fäulnissbakterien — darunter vor allem Proteus vulgaris, der stets in grosser Menge in den betreffenden Würsten nachgewiesen wurde — nicht abgetödtet. Bei dem Genuss der Würste gelangten die Bakterien in den Magendarmkanal der Menschen, wo hauptsächlich wohl durch die Vermehrung des Proteus giftige Stoffwechselprodukte entstanden; jedoch ist es auch möglich, dass das Bact. coli zu den Erkrankungserscheinungen beigetragen hat. *Max Müller.*

E. Pflüger und **J. Nerking:** Eine neue Methode zur Bestimmung des Glycogens. — Pflüger's Archiv 1899, **76**, 531—542.

Die Verff. geben, gestützt auf zahlreiche Versuche, eine neue Methode zur Bestimmung des Glycogens an, die in Folgendem besteht: 100 ccm einer Fleischlösung, die 3 g Kalilauge und 10 g Jodkalium enthält, werden mit 50 ccm Alkohol von 96% Tr. versetzt. Nach Filtration des hierdurch entstandenen Niederschlages lässt sich in dem klaren, mit Salzsäure neutralisirten Filtrat bei Anwendung der Methode von Külz kein Glycogen mehr nachweisen. Das auf dem Filter befindliche Glycogen wäscht man wiederholt mit einer Lösung aus, die aus 100 ccm Wasser, 3 g Kalilauge, 10 g Jodkalium und 50 ccm Alkohol von 96% Tr. besteht, löst dann das weiss gewordene Glycogen in heissem Wasser, lässt abkühlen und fügt nach Ansäuern mit etwas Salzsäure das Brücke'sche Reagens hinzu. Hierbei erhält man entweder gar keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung von Eiweiss. Das Glycogen wird dann im Filtrat durch Zusatz von 96%-igem Alkohol wieder ausgefällt. Ein Vergleich dieser neuen Methode mit der von Pflüger verbesserten Külz'schen Methode (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 28) ergab in mehreren Versuchen dieselben Werthe (die neue Methode ungefähr 0,95% mehr als die verbesserte Külz'sche), dabei ist sie einfacher, billiger und führt schneller zum Ziel. *Max Müller.*

E. Pflüger: Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung über eine neue Methode zur Bestimmung des Glycogen. — Pflüger's Archiv 1899, **76**, 543—551.

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte neue Methode ermöglicht es, das in einer alkalischen Fleischlösung enthaltene Glycogen mit Hülfe der vom Verf. verbesserten Methode von Külz vollständig zu gewinnen. In einer früheren Arbeit (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 28) hat Verf. nun aber bewiesen, dass bei der Anwendung der verbesserten Methode von Külz die Glycogenverluste sehr beträchtlich sind. Diese Widersprüche in den Ergebnissen führt Verf. auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurück. Das Glycogen war überall da, wo es schon in der Fleischlösung vorhanden und nicht erst künstlich zugefügt war, nach Külz vollständig wieder zu gewinnen. Dagegen liess es sich, einer glycogenfreien Fleischlösung zugesetzt, nach derselben Methode nicht wieder finden. Da nun das der Fleischlösung zugesetzte Glycogen, wie Verf. bereits bewiesen hat (S. 28), für die Verschiedenheit der Ergebnisse nicht verantwortlich gemacht werden kann, so muss das angewandte glycogenfreie Fleisch die Schuld tragen. Dieses stammte von einem Hunde, der 38 Tage lang gehungert hatte und war sehr arm an Fett und fast frei von Glycogen. Verf. schmolz nun 20 g dieses Fleischpulvers mit 10 g Schweineschmalz und setzte Glycogen hinzu. Der Verlust bei der Analyse nach Külz war nicht verringert. Verf. wiederholte den Versuch, setzte

aber dem Fleisch statt Fett Traubenzucker zu. Es zeigte sich dabei, dass der Verlust an Glycogen hierdurch verringert wurde, jedoch hatte sich das Fleisch unvollständig gelöst. Obgleich nun diese Versuche keinen befriedigenden Aufschluss über die Gründe des verschiedenen Verhaltens des Glycogens gaben, so glaubt Verf. dennoch, dass in der Beschaffenheit des Hungerfleisches die Lösung des Räthsels zu suchen sei. Folgende Hypothese würde nach Ansicht des Verf.'s alles genügend erklären: Im lebendigen Körper d. h. in der Zellsubstanz verbindet sich chemisch das organisirte Eiweiss nicht blos mit Monosacchariden zu Glycoproteiden, sondern auch mit Polysacchariden wie dem Glycogen zu „Proteopolysacchariden". Durch den langen Hunger und Mangel an Ersatz ist diese Substanz zu Proteïn oxydirt, das die Fähigkeit hat, unter der condensirenden Wirkung der Salzsäure schon in der Kälte sich sofort wieder mit Glycogen zu verbinden. Da der alkalischen Lösung des Hungerfleisches Glycogen zugesetzt und mit Hilfe der oben beschriebenen neuen Methode vollständig wieder gewonnen werden kann, so muss man annehmen, dass die Gegenwart von Kali in der Kälte die Entstehung des Proteopolysaccharides nicht veranlasst. Aus normalem Fleisch wohlgenährter Thiere erhält man also das darin vorhandene freie Glycogen, weil das Proteïn schon chemisch mit Glycogen gesättigt ist. Einen anderen Widerspruch in den Ergebnissen sucht Verf. ebenfalls aufzuklären. Zieht man nämlich bei einer Analyse der Organe den grössten Theil des Glycogens mit siedendem Wasser aus und schliesst nur den Rest des Glycogens durch Kalibehandlung auf, so erhält man nur sehr wenig mehr Glycogen, als wenn man das gesammte Glycogen durch Kochen mit Kalilauge nach Külz gewinnt. Aus den hierüber angestellten Versuchen gelangt Verf. zu folgenden Schlüssen: 1) Wird das einer glycogenfreien alkalischen Fleischlösung zugesetzte Glycogen nicht gekocht, so erhält man das ganze Glycogen mit der neuen Methode wieder; 2) Wird es aber gekocht, so erhält man es nicht wieder. 3) Wird das Fleisch eines wohlgefütterten Thieres in derselben Weise mit Kali gekocht, so erhält man das in der Fleischlösung enthaltene Glycogen vollständig wieder. Zur Lösung dieser Widersprüche scheinen dem Verf. zwei Möglichkeiten gegeben: 1) Durch die lange Nahrungsentziehung sind im Fleische hauptsächlich diejenigen Eiweissstoffe oxydirt, die sich durch ein niedrigeres Molekulargewicht auszeichnen, diejenigen von sehr hohem Molekulargewicht dagegen sind weniger angegriffen worden. Ein gleiches Gewicht des Hungermuskels würde weniger Kali sättigen und deshalb bei der vorschriftsmässigen Aufschliessung des Fleisches immer eine grössere Menge überschüssigen Kalis vorhanden sein, das dann zerstörend auf das Glycogen wirkt. 2) Es ist möglich, dass sich eine chemische Verbindung einer Proteïnsubstanz mit Glycogen beim Kochen eines glycogenfreien Muskels mit Glycogen in Kalilauge vollzieht, wodurch das Verschwinden des Glycogens erklärlich wäre. Diese Annahme würde es auch verständlich machen, warum der Glycogenverlust bei der Methode Külz — nach Zusatz von Glycogen zu glycogenfreiem Fleisch — wenig verschieden ist, mag man mit Kalilauge kochen oder nicht. Wenn man mit Kalilauge kocht, so bildet sich die Proteïnglycogenverbindung und das Glycogen ist für die Analyse verloren. Fällt man dann mit den Brücke'schen Reagentien das Eiweiss aus, so wird Glycogen nicht von Neuem chemisch gebunden, weil schon während des Kochens mit Kali das Proteïn sich mit Glycogen chemisch gesättigt hat. Verf. hält sich auf Grund seiner Versuche nicht mehr für berechtigt, die von ihm vorgeschlagene Korrektur an dem durch die verbesserte Külz'sche Methode erhaltenen Werth anzubringen, glaubt vielmehr, dass diese Methode das Glycogen der Organe annähernd richtig zu bestimmen gestattet. *Max Müller.*

H. W. Wiley: Trennung von Proteïnsubstanzen von den Fleischbasen mittelst Chlor und Brom. — Chem. News 1899, **80**, 88—89.

1 g getrocknete, feingepulverte Substanz (Fleischwaaren u. s. w.) wird mit 50 bis 100 ccm Aether entfettet. Der Rückstand wird mit kaltem und dann mit heissem Wasser ausgezogen (zusammen mit etwa 300—400 ccm). Der unlösliche Rückstand wird auf dem Filter gesammelt und darin der Stickstoff bestimmt; er entspricht den unlöslichen Proteïnstoffen. Das Filtrat wird in einem Kjeldahl-Kolben mit einigen Tropfen starker Salzsäure und soviel Brom versetzt, dass noch etwa $^1/_2$ ccm Brom ungelöst bleibt und die Flüssigkeit mit Brom gesättigt ist. Man schüttelt kräftig durch und lässt über Nacht stehen. Der am Boden sitzende Niederschlag, der aus Bromeiweiss besteht, wird dekantirt und ausgewaschen, Filter sammt Niederschlag in den Zersetzungskolben zurückgegeben und der Stickstoff bestimmt; er entspricht den gelösten Eiweissstoffen. Ausserdem bestimmt man den Gesammtstickstoff der Substanz. Gesammtstickstoff weniger Stickstoff der unlöslichen Proteïnsubstanzen + Stickstoff der löslichen (durch Brom gefällten) Eiweissstoffe ergiebt den Stickstoff der Fleischbasen; die letzteren selbst erhält man aus dem Stickstoffgehalte durch Multiplikation mit 3,12. Durch Ausfällen mit Brom wurden in Liebig's Fleischextrakt 1,41%, in „Seasoned Bovril" 1,94% und in „Bovril for invalids" 2,64% Eiweissstickstoff entsprechend 8,92% bezw. 12,28% bezw. 16,71% Eiweiss gefunden. Die Bovrilpräparate waren nicht filtrirt, die Zahlen schliessen daher auch die in diesen Präparaten enthaltene unveränderte Fleischfaser ein. Da durch Brom auch die Peptone gefällt werden, kann man in verdünnten Flüssigkeiten nach dem Ausfällen der Albumosen mit Zinksulfat im Filtrate die Peptone mit Brom niederschlagen und bestimmen. In Liebig's Fleischextrakt konnten nach diesem Verfahren keine merkbaren Mengen Pepton nachgewiesen werden. *K. Windisch.*

Jean Effront: Ueber die Bestimmung der Verdauungsprodukte des Pepsins. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 770—771 und 783—784.

Zur Trennung der bei der künstlichen Verdauung entstehenden Eiweisskörper schlägt Verf. an Stelle des Ammonium- oder Zinksulfates Tannin vor. Verwendet man eine neutralisirte und dann mit Weinsäure angesäuerte Tanninlösung, so werden gewisse Gruppen von Eiweissstoffen quantitativ gefällt. Je weiter die Verdauung vorgeschritten ist, um so geringere Mengen Stickstoffsubstanz werden durch das Tannin gefällt; die Endprodukte der Verdauung entgehen somit der Fällung durch Tannin. Der procentige Stickstoffgehalt der Tannin-Niederschläge ist stets nahezu gleich, etwa 6%. Die Niederschläge sind sehr voluminös, sie ziehen sich zusammen, ähnlich dem durch Lab aus der Milch gefällten Parakaseïn. An Wasser geben sie nur Spuren, an Alkohol etwa 55% des darin enthaltenen Tannins ab. Durch Zerreiben des Niederschlages mit etwas Salzsäure wird er in Wasser und Alkohol löslich. Zur Entfernung des Tannins und Gewinnung der gefällten Eiweissstoffe löst man den gewaschenen Niederschlag in mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser und Alkohol auf, verdünnt mit dem 4- bis 5-fachen Volumen Wasser und fällt mit Phosphorwolframsäure im Ueberschusse. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, trocknet i n zwischen Filtrierpapier, löst ihn in Ammoniak, fällt die Phosphorwolframsäure dur h Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat, das die durch Tannin gefällten Eiweissstoffe e t-hält, wird durch Pikrinsäure gefällt und durch Zinksulfat ausgesalzen; durch Tann n werden somit die Proteosen gefällt. In dem Filtrate von dem Tannin-Niederschla ge sind die Peptone enthalten, die durch Phosphorwolframsäure gefällt und aus dies m

Niederschlage durch Chlorbaryum in ammoniakalische Lösung abgeschieden werden können. — Zur Untersuchung der Verdauungsprodukte des Pepsins empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 1) Bestimmung des Gesammtstickstoffes nach Kjeldahl. 2) Bestimmung der Gesammteiweissstoffe durch Fällen mit Phosphorwolframsäure. Darstellung der letzteren: Zu einer kochenden 5-procentigen Lösung von wolframsaurem Natron setzt man 10 Volumprocent officinelle Phosphorsäure und kocht 1 Stunde. Nach dem Abkühlen fügt man 15 Volumprocent koncentrirte Salzsäure hinzu. In 100 ccm dieser Lösung giesst man 5—10 ccm der Eiweisslösung, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit $^1/_2$N-Salzsäure aus und bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl. 3) Bestimmung der Syntonine. 20—40 ccm der Eiweisslösung, aus der durch Koaguliren unter Druck die Albumine entfernt sind, werden mit verdünnter Natronlauge (1:10) neutralisirt; man sammelt den Niederschlag auf einen Filter und bestimmt den Stickstoff. Man kann auch durch Fällung der Eiweisslösung vor und nach dem Neutralisiren, nachdem man den im letzteren Falle entstandenen Niederschlag von Syntonin abfiltrirt hat, mit Phosphorwolframsäure den Syntoningehalt aus der Differenz berechnen; letzteres Verfahren ist genauer. 4) Bestimmung der Proteosen durch Fällen mit Tannin-Weinsäure. Darstellung des Reagenses: Man löst 50 g Tannin in 500 ccm Wasser, setzt 50 ccm Normal-Natronlauge hinzu, füllt mit Wasser auf 1 l auf und fügt 15 ccm 10%-ige Weinsäurelösung hinzu. Man fällt die Albumine durch Koagulation unter Druck, neutralisirt 30 ccm des Filtrates zur Fällung der Syntonine mit Natronlauge, füllt auf 33 ccm auf und filtrirt. 11 oder 22 ccm Filtrat giebt man zu 150 ccm der Tannin-Weinsäurelösung, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und bestimmt im Niederschlage den Stickstoff. 5) Bestimmung der Peptone. Das Filtrat von dem durch Tannin-Weinsäurelösung erzeugten Niederschlage wird mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit $^1/_2$N-Salzsäure gewaschen und sein Stickstoffgehalt bestimmt. — Vergleichende Versuche über die Bestimmung der Proteosen mit Tannin-Weinsäurelösung und durch Aussalzen mit Zinksulfat ergaben nur bei schwach verdauten Eiweisslösungen gute Uebereinstimmung. Je weiter die Verdauung fortgeschritten ist, desto grössere Unterschiede treten auf, und zwar findet man mit Tannin-Weinsäurelösung erheblich mehr Proteosen als mit Zinksulfat, z. B. nach 72-stündiger Verdauung mit Tannin 50%, mit Zinksulfat 33% Proteosen. Verf. schliesst hieraus, dass nur ein Theil der bei der Pepsinverdauung entstehenden Proteosen durch Zinksulfat gefällt wird, während einige Albumosen der Fällung entgehen. Die Annahme, dass durch Phosphorwolframsäure aus verdauten Fibrinlösungen alle Eiweissstoffe gefällt würden, ist nicht richtig. Bei schwach verdauten Fibrinlösungen werden zwar die gesammten Stickstoffsubstanzen durch Phosphorwolframsäure gefällt, bei stärker verdauten Lösungen aber nicht. Was man gemeinhin als Peptone bezeichnet, ist ein Gemisch von Körpern, die theilweise durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, theilweise nicht. Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die Peptone nicht die Endglieder der Pepsinverdauung sind, dass sie vielmehr noch weiter gespalten werden in Stoffe, die man noch nicht kennt.

K. Windisch.

V. Harlay: Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Pepsin. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 105—108.

Erhitzen des trocknen, pulverförmigen Pepsins auf 100° C während 3½ Stunden hatte kaum eine Verminderung des Verdauungsvermögens zur Folge; nur hatte das Verdauungsprodukt eine etwas grössere Linksdrehung (—6°32′) als bei Verwendung

von nicht erhitztem Pepsin (—6°10'). Durch Erwärmen des Pepsins in wässeriger Lösung auf 60° C wird sein Verdauungsvermögen vermindert; gegen 68° C wird es unwirksam. *K. Windisch.*

V. Harlay: Bemerkungen über die Einwirkung der Wärme auf das Trypsin. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 166—169.

Durch Erhitzen des trocknen, pulverförmigen Trypsins auf 100° C während 3½ Stunden wurde seine verdauende Kraft in keiner Weise vermindert; erhitztes und nicht erhitztes Trypsin lösten Fibrin gleich rasch und lieferten gleiche Mengen Tyrosin. Erwärmt man das Trypsin in wässeriger Lösung ½ Stunde auf 55° C, so entsteht zwar noch Tyrosin in kleinen Mengen, sein Verdauungsvermögen ist aber vermindert; gegen 60° C wird es unwirksam. *K. Windisch.*

H. Lichtenfelt: Ueber Tropon. — Berl. Klin. Wochenschr. 1899, **36**, 918—922.

Verf. hat 468 Tropon-Analysen ausgeführt und giebt die Zusammensetzung dieses Nährpräparates im Durchschnitt an mit 90,57% Proteïnstoffe, 8,41% Wasser, 0,87% Asche und 0,15% Fett. Die Elementaranalyse ergab für das fett- und wasserfreie Präparat bei dem

	animalischen Tropon:	vegetabil. Tropon:
Kohlenstoff	51,498%	50,232%
Wasserstoff	7,862 -	7,107 -
Schwefel	0,788 -	0,538 -
Stickstoff	16,028 -	16,379 -
Sauerstoff	23,184 -	23,004 -
Asche	0,640 -	2,740 -
Sa.	100,000%	100,000%

Es war Verf. nicht möglich, andere Kohlenhydrate als Cellulose aufzufinden. Die Höhe des Cellulosegehalts im Tropon hängt von der Höhe der Beimischung des pflanzlichen Eiweisses ab. Bei den neueren Handelspräparaten (Tropon gemischt) betrug der Cellulosegehalt im ungünstigsten Falle nur 0,01—0,03%. Mit den Ergebnissen der chemischen Analyse stimmte der mikroskopische Befund überein. Die an einer Versuchsperson angestellten Ausnutzungsversuche ergaben, dass nach Einführung des Tropons in die Nahrung, die Ausnutzung der insgesammt eingeführten Eiweisskörper eine höhere wird (im Durchschnitt 1,30%). Die volkswirthschaftliche Bedeutung des Tropons erblickt Verf. darin, dass durch die Schaffung dieses Präparates ein grösserer Verbrauch an Eiweiss überhaupt erst ermöglicht worden sei. *Max Müller.*

Aufrecht und **Sternberg:** Ueber Troponsano und Troponkindernahrung. — Allgem. med. Centr.-Ztg. 1899, **68**, 1033—1035.

Die „Sano"-Gesellschaft in Berlin bringt unter dem Namen „Troponsano" und „Troponkindernahrung" 2 Präparate in den Handel, die beide ein Gemisch von „Sano" — d. i. ein entschältes, in der Hitze leicht dextrinirtes Gerstenmehl — mit Tropon darstellen und von denen das erstere 25, das letztere, namentlich für Kinder bestimmte Präparat 18% Tropon enthalten. Beide Mischungen bilden feine, trockene, unbegrenzt haltbare, geruchlose, gelbliche Pulver von angenehmem Geschmack, die in Wasser nahezu löslich sind. Die Analysen ergaben für

	Tropon-Sano	Tropon-Kindernahrung
Wasser	10,20 %	10,73 %
Stickstoffsubstanzen . .	29,39 -	24,50 -
Fett	0,855 -	0,91 -
Kohlenhydrate	57,305 -	61,625 -
Rohfaser	0,70 -	0,83 -
Mineralbestandtheile . .	1,55 -	1,40 -
mit Phosphorsäure .	0,698 %	0,704 %

Die Verff. stellten mit Troponsano an 3 Versuchspersonen, mit Troponkindernahrung an 2 Kindern Stoffwechselversuche an, die bewiesen, dass die Präparate gut vertragen und vollkommen ausgenutzt werden. *Max Müller.*

C. Tittel: Ernährungsversuche mit Globon. — Wiener klin. Rundsch. 1899, **12**, 791; Apoth.-Ztg. 1899, **14**, 678.

Das Globon, ein von Dr. Lilienfeld & Co. in Wien hergestelltes Eiweisspräparat, wird durch eine chemische Zersetzung der alloxurbasenfreien, phosphorhaltigen Paranukleoproteïde des Thier- und Pflanzenreiches gewonnen; der phosphorhaltige Atomkomplex, die Paranukleïnsäure, wird abgespalten und das zurückbleibende Eiweiss bildet das Globon. Dasselbe steht in seinen Eigenschaften zwischen dem Acidalbumin und den Albumosen. Gleich den nativen Eiweisskörpern ist das Globon unlöslich in Wasser; mit den Albumosen hat es die Reaktion mit Kochsalz, die Biuretprobe und die Fällbarkeit mit Essigsäure und Ferrocyankalium gemeinsam. Der Aschengehalt beträgt 0,002 bis 0,005 %; die Asche ist frei von Phosphorsäure. Das Globon ist in Alkohol von 70 bis 80 % löslich; die Löslichkeit in letzterem wird durch Zusatz von organischen oder unorganischen Säuren, Ammoniak und Kalihydrat erhöht. Es ist auch leicht löslich im Magensaft. Das Globon ist ein schwach gelbliches, feines, geruch- und geschmackloses Pulver. In seiner Wirkung kommt es dem Sanatogen gleich. *K. Windisch.*

Adolf Kronfeld: Erfahrungen mit einem neuen Nährpräparat. — Wien. med. Wochenschr. 1899, **49**, 2029—2032 und 2098—2099.

Verf. sucht die Aufmerksamkeit auf das Globon, ein in Wien hergestelltes Eiweisspräparat zu lenken, das „durch Spaltung der p-Nukleoproteïde oder Nukleoalbumine durch Behandlung mit Alkalien“ gewonnen wird. Globon stellt ein gelblichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in warmem Wasser sofort, in kaltem erst nach längerem Stehen löslich ist. Es ist nicht hygroskopisch und von neutraler Reaktion. Es unterscheidet sich von allen anderen Nährpräparaten durch seine Löslichkeit in Alkohol, wodurch seine Verabreichung in Kognac, neutral reagirenden Weinen etc. ermöglicht wird. In sauer reagirenden Weinen löst es sich nicht. Verf. hat das Präparat bei gesunden und kranken Kindern, ferner bei Erwachsenen namentlich bei chronischem Bronchialkatarrh, Lungenspitzenkatarrh, insgesammt bei 40 Personen als Nährmittel stets mit bestem Erfolge angewandt. Verf. zieht aus seinen günstigen Erfahrungen den Schluss, dass Globon ein sehr gutes und leicht bekömmliches Nährpräparat ist. Die Elementaranalyse des Globons ergab:

Kohlenstoff:	53,50 %	Stickstoff:	15,89 %	Sauerstoff:	22,85 %
Wasserstoff:	6,98 „	Schwefel:	0,78 „		

Max Müller.

R. O. Neumann: Ueber Soson, ein aus Fleisch hergestelltes Eiweisspräparat. — Münch. med. Wochenschr. 1899, **46**, 1296—98.

Dieses von der Eiweiss- und Fleischextrakt Compagnie Altona-Hamburg in den Handel gebrachte Präparat stellt ein grau-weissliches, fein pulverisirtes, wenig voluminöses Pulver dar, das in Wasser unlöslich, im trockenen Zustand geruchlos und bei Aufnahme kleiner Mengen geschmacklos ist. Die Analysen ergaben 14,71 % Stickstoff (= 92,5 % Eiweiss), 3,3 % Wasser und 0,85 % Asche. Um die Brauchbarkeit des Präparates als Fleischersatzmittel darzuthun, stellte Verf. an sich selbst längere Stoffwechselversuche an, die er in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen mit Somatose, Nutrose und Tropon ausführte (Diese Zeitschr. 1898, **1**, 558; 1900, **3**, 36). Er brachte sich in der Vorperiode mit einer bestimmten Menge Eiweiss, Fett und Kohlenhydraten ins Stickstoffgleichgewicht, ersetzte dann in einer 9-tägigen Hauptperiode 63,8 g Eiweiss durch eine entsprechende Menge Soson (statt 300 g Fleisch 70 g Soson) und beschloss den Versuch mit einer 4-tägigen Nachperiode, in der dieselbe Kost genommen wurde, wie in der Vorperiode. Diese Nahrung bestand aus magerem Ochsenfleisch, Schwarzbrot ohne Rinde, ausgelassenem Schweineschmalz, Zucker und Wasser (durchschnittlich 2 l täglich). Alkohol wurde während der ganzen Versuchsdauer vermieden, als Getränk nur Wasser und stark verdünnter Thee genossen. Soson nahm Verf. von Zeit zu Zeit in kleineren Mengen in Wasser gerührt, mit Ausnahme von 3 Tagen, an denen er Mengen bis zu 60 g auf einmal verzehrte, um eine etwaige unangenehme Wirkung feststellen zu können. Die Stickstoffzufuhr und -abgabe zeigen folgende, für je 1 Tag berechneten Durchschnittszahlen:

Bezeichnung und Dauer der Periode	Tägliche Stickstoffzufuhr g	Tägliche Stickstoffausfuhr		
		durch den Harn g	durch den Koth g	im Ganzen g
Vorperiode, 5 Tage . .	14,02	12,25	2,17	14,42
Hauptperiode, 9 Tage . .	14,02	12,29	3,14	15,43
Nachperiode, 4 Tage . .	14,02	12,30	2,26	14,56

Es geht hieraus hervor, dass das Sosoneiweiss an Assimilirbarkeit dem Fleischeiweiss gleichkommt, dagegen ist seine Ausnutzbarkeit nicht so vollkommen wie die des Fleisches, da letzteres im Organismus des Verf. zu 84,68 bezw. 84,05 %, Soson dagegen zu 77,84 % ausgenutzt wurde. Diese geringere Ausnutzbarkeit glaubt Verf. zum Theil auf die Unlöslichkeit des Präparates zurückführen zu müssen. Das Körpergewicht war während des Versuches konstant, das Wohlbefinden nicht gestört. Selbst bei Gaben von 50—60 g pro dosi konnte Verf. innerhalb der 9-tägigen Hauptperiode, ausser einem kurze Zeit sich äussernden Aufstossen, keine unangenehmen Erscheinungen beobachten. Verf. ist nach diesem Versuch der Ansicht, dass Soson das Eiweiss des Fleisches und anderer Nahrungsmittel zu ersetzen im Stande ist, dauernd gut vertragen wird, ohne Widerwillen genommen werden kann und im Verhältniss zu seinem Eiweissgehalt billiger ist als Fleisch. *Max Müller.*

A. Hiller: Eine wesentliche Verbesserung der Alkarnose. — Allg. med. Centr.-Ztg. 1899, **68**, 1117—1118.

Die bisher der Alkarnose anhaftenden Uebelstände: Einschluss des extraktförmigen Nährpräparates in Gelatinekapseln, wodurch in wässeriger Lösung ein fade Beigeschmack hervorgerufen wurde, und das Fehlen des Fettes sind durch Herstellung

eines verbesserten Produktes beseitigt worden. Der Firma Riedel in Berlin ist es nämlich gelungen, das Präparat in vollkommen trockenem Zustand von unbegrenzter Haltbarkeit herzustellen und so die Gelatine entbehrlich zu machen. Ferner wurde es möglich, auch das Fett in fein emulgirtem Zustande dem pulverförmigen Präparat haltbar einzuverleiben. Die auf diese Weise gewonnene verbesserte Alkarnose stellt ein crêmefarbiges gelbes Pulver von angenehmem, milden und schwach süsslichem Geschmack dar, das besonders in lauwarmen Flüssigkeiten (Wasser, Milch, Thee, Kaffee etc.) leicht löslich ist. Die Zusammensetzung des Präparates ist jetzt folgende: Verdautes Eiweiss (Albumosen) 23,6 %, verdaute Kohlenhydrate (Maltose, Dextrin, Dextrose) 55,3 %, fein emulgirtes Fett (mit Emulsionsmittel) 17,7 %, lösliche Nährsalze (einschliesslich Kaliumphosphat und Eisen) 3,4 %. Die bisher mit der Alkarnose bei der Ernährung Schwerkranker erzielten Erfolge bestanden hauptsächlich in einer Erhöhung des Appetits. *Max Müller.*

E. Salkowski: Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Eiweiss, zugleich Erwiderung an R. Neumeister. — Zeitschr. Biol. 1899, **19**, 404—416.

G. Wesenberg: Beitrag zur Bakteriologie der Fleischvergiftung. — Zeitschr. Hyg. 1898, **28**, 484—492.

Glage: Zur Salmiak-Fäulnissprobe. — Zeitschr. Fleisch- u. Milch-Hyg. 1899, **9**, 83—86.

Patente.

Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin: Verfahren zum Unlöslichmachen von Kaseïn, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsprodukten des Leims und der Gelatine. D.R.P. 107 637 vom 5. Oktober 1894. — Patentbl. 1900, **21**, 217. (Zusatz zum Patent 99 509 vom 28. September 1894, Patentbl. 1899, **19**, 794).

Gemäss Patentschrift 99 509 werden Albumin und albuminartige Stoffe mittels Formaldehyd unlöslich gemacht. Dieses Verfahren lässt sich auch auf andere Eiweisskörper anwenden; so geben z. B. auch Kaseïn, Albumosen, und die flüssigen Umwandlungsprodukte des Leims und der Gelatine mit Formaldehyd unlösliche Verbindungen. — Dieselben sollen in Form von Schichten bezw. Ueberzügen zu technischen Zwecken, z. B. in der Photographie, in der Verbandstofftechnik u. s. w. Verwendung finden.

Illius Augustus Timmis in London-Westminster: Verfahren zur Gewinnung von Nährstoffen aus Knochen und Sehnen von Thieren. D.R.P. 106 236 vom 26. Juni 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 68.

Zur Gewinnung der gerinnbaren, eiweissartigen Nährstoffe werden Knochen und Sehnen von Thieren fein gemahlen und bei einer Temperatur, welche 50° nicht überschreitet, mit Wasser behandelt. Der Rückstand wird hierauf bei einer Temperatur von über 100° wiederholt mit Wasser ausgelaugt, wodurch auch alle löslichen phosphorsauren und anderen Salze gewonnen werden.

Georg Eichelbaum in Charlottenburg: Die Ueberführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure. D.R.P. 107 873 vom 2. Oktober 1897. — Patentbl. 1900, **21**, 289.

Zerkleinerte, fett- und leimfreie Fleischfaser wird mit Calciumbisulfitlösung oder wässeriger schwefliger Säure in einem geschlossenen Gefäss auf ungefähr 100° erhitzt und in dem so entstandenen Brei etwa noch vorhandene Säure mit Kalkhydrat abgestumpft. Darauf wird filtrirt und der in dem Filtrat noch enthaltene Kalk durch Einleiten von Kohlensäure als kohlensaurer Kalk abgeschieden. Nach abermaliger Filtration und Eindampfen der Lösung erhält man ein gelblich weisses Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist und aus peptonfreien Albumosen besteht.

H. Bremer in München: Verfahren zur Darstellung löslicher Eiweisspräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweissreichen Pflanzenstoffen. D.R.P. 108053 vom 15. Mai 1897. — Patentbl. 1900, **21**, 289.

Fleisch, Fleischmehl oder eiweissreiche Pflanzenstoffe werden mit Ammoniak in Lösung oder in Gasform oder mit Lösungen leicht dissociirender Ammoniumverbindungen bei höherer Temperatur und unter Druck behandelt, wobei die ammoniakhaltigen Substanzen auch eine zur Bindung der Eiweissstoffe eben genügende Menge Alkali oder Alkalikarbonat enthalten können. Nachdem die auf solche Weise gewonnenen Eiweisslösungen durch Dekantiren oder Filtriren von etwa vorhandenen Verunreinigungen befreit worden sind, werden dieselben im Vakuum bei einer unterhalb der Koagulationstemperatur der Eiweissstoffe liegenden Temperatur zur Trockne eingedampft.

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim: Verfahren zur Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiss. D.R.P. 107528 vom 26. Januar 1898. Patentbl, 1900, **21**, 252.

Man lässt Pflanzeneiweiss mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magenauszug oder einer entsprechend sauren Pepsinlösung verdauen und führt hierauf die Säure durch geeignete Basen in unlösliche Salze über. Nachdem die Albumosenlösung abfiltrirt worden ist, wird dieselbe zur Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in Alkohol gegossen, worauf die ausgeschiedenen Albumosen getrocknet und pulverisirt werden.

Paul Opitz in Tempelhof bei Berlin und **Herrmann L. Jahrsetz** in Schöneberg bei Berlin: Verfahren zum Trocknen und Konserviren von Fleischwaaren. D.R.P. 106054 vom 25. September 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 21.

Das Verfahren zum Trocknen und Konserviren von Fleischwaaren besteht darin, dass diese Stoffe der Einwirkung eines stark bewegten Luftstromes bei einer Temperatur von 8 bis 12° ausgesetzt werden. Zu diesem Zweck werden zwei oder mehr unter Druck oder Zug stehende, regulirbare Luftströme von nicht ganz gleicher Stärke in dem die Fleischwaaren enthaltenden Raum so gegeneinander geführt, dass infolge des grösseren und geringeren Widerstandes und des steten Nachströmens neuer Luftpartikelchen eine oscillirende Bewegung entsteht. Durch diesen Luftstrom werden die im Trockengut enthaltenen Wassertheilchen aufgesaugt und zu gleicher Zeit die Poren der Aussenfläche geschlossen, so dass eine natürliche Hülle gebildet wird, welche die Fleischwaaren gegen schädliche äussere Einflüsse schützt.

Rudolf Emmerich in München: Verfahren zur Konservirung ganzer und getheilter Schlachtthiere. D.R.P. 107527 vom 18. Januar 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 252.

Nachdem die Thiere unter Benutzung aseptischer Vorsichtsmaassregeln geschlachtet und eventuell in grosse Stücke zerlegt sind, werden die Oberflächen der Gewebe und Schnittflächen mit Eisessig behandelt. Hierauf wird das Fleisch in sterilisirtes und mit Kochsalz imprägnirtes Sägemehl verpackt. *A. Oelker.*

Eier.

John Seemann: Ueber die reducirenden Substanzen, die sich aus Hühnereiweiss abspalten lassen. — Arch. f. Verdauungskrankheiten; Dissert. Marburg 1898; Chem. Centrbl. 1898, II, 1271.

25 g fein gepulvertes, ovomukoidfreies Eieralbumin wurden mit 400 ccm sehr verdünntem Alkali aufgequollen und mit 100 ccm Salzsäure von solcher Koncentration vermischt, dass die Flüssigkeit 2—3 % Salzsäure enthielt. Nachdem die Mischung unter Durchströmen von Dampf 3 Stunden auf dem Sandbade erhitzt war, liessen sich durch Titration mit Fehling'scher Lösung 9 % reducirende Substanz, als Dextrose berechnet, nachweisen; aus Ovomukoid wurden 34,9 % reducirende Substanz erhalten. Dieselbe bestand, wie schon F. Müller (Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförderung d. ges. Naturwiss. zu Marburg, 1898, 117) fand, aus Glukosamin. *K. Windisch.*

Joh. Müller: Ueber ein diastatisches Ferment im Hühnerei. — Münch. med. Wochenschr. 1899, **46**, 1583.

Verf., der zufällig die Beobachtung gemacht hatte, dass der Dotter von frisch gelegten Hühnereiern eine diastatische Wirkung auszuüben vermag, bereitete sich eine Emulsion aus Stärkekleister und Eidotter. Diese Mischung extrahirte er nach 12—24-stündigem Stehen mit 32%-igem Alkohol, filtrirte und entfernte durch Ausschütteln mit Aether die vorhandenen Farbstoffe und Fette. Nunmehr konnte er in dem Filtrat Dextrine und eine gährungsfähige Zuckerart nachweisen. Da zu dem Versuche zucker- und dextrinfreie Stärke verwandt und die Einwirkung von diastatisch wirkenden Bakterien ausgeschlossen war, Eidotter aber nur Spuren von Zucker enthält, so konnten Dextrine und Zucker nur durch eine diastatische Wirkung des Eidotters auf den Stärkekleister entstanden sein. Die nähere Untersuchung ergab neben Erythro- und Achroodextrin eine Zuckerart, die nach dem optischen Drehungsvermögen, dem Schmelzp. des Osazons und nach dem Verhalten gegenüber Hefepilzen als Isomaltose anzusprechen war. Die Wirkung des Fermentes ist — wie es scheint — bei Körpertemperatur am stärksten, schwach in der Kälte. Säuren und Basen machen es unwirksam, Siedehitze zerstört es. Unter günstigen Bedingungen gelang es bei Verwendung von 1 l 3%-igen Stärkekleisters innerhalb 24 Stunden bis zu 45% der Stärke in lösliche Produkte überzuführen. Das Weisse des Hühnereies zeigte eine viel geringere diastatische Wirkung. *Max Müller.*

Trink- und Gebrauchswasser.

A. Gautier: Jod im Meerwasser und in den Süsswässern. — Bull. Soc. Chim. 1899 [3], **21**, 566—574.

Ueber die Menge des im Meerwasser enthaltenen Jods liegen in der Litteratur verschiedene weit auseinander gehende Angaben vor. Nach den Untersuchungen des Verf. ist dieses darauf zurückzuführen, dass das Jod im Meerwasser nicht in der Form von Salzen der Alkalien oder Erdalkalien enthalten ist, sondern in organischer Verbindung, also in derselben Form, wie es in der Luft angetroffen wird (Compt. rend. 1899, **128**, 643; diese Zeitschr. 1899, **2**, 955). Meerwasser von der Oberfläche oder aus geringer Tiefe enthielt im l 1,80 mg Jod in löslicher organischer Form und 0,52 mg in organisirter Form, und zwar hauptsächlich als Bestandtheil von Diatomeen. Die löslichen organischen Jodverbindungen des Meerwassers lassen sich zum Theil durch Dialyse von den Salzen trennen; sie sind reich an Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Mangan. Wie der Verf. in einer folgenden Arbeit (Vergl. das nachstehende Referat!) zeigen wird, enthält das Meerwasser in der Tiefe Jodalkalien, welche in den oberen Schichten, soweit das Licht das Leben von Organismen begünstigt, von den letzteren absorbirt werden. Auch das Brom kommt im Meerwasser zum Teil in organischer Verbindung vor.

Die Land- und Süsswasseralgen enthalten ebenfalls Jod, ebenso die Flusswässer. In 1 l Seinewasser fand der Verf. 0,0025 mg Jod in löslicher Form und eine gleich grosse Menge als Bestandtheil organisirter Wesen.

Da das Jod ein nothwendiger Bestandtheil des menschlichen Organismus und selbst in geringen Mengen wirksam ist, so erscheint der Nachweis dieses Elements in der Luft und im Wasser von besonderer Bedeutung. *A. Hebebrand.*

A. Gautier: Veränderungen des Meerwassers und besonders seiner jodhaltigen Verbindungen mit der Tiefe. — Bull. Soc. Chim. 1899 [3], **21** 758—764.

In Fortsetzung seiner Arbeiten über den Jodgehalt der Gewässer (Vergl. das vorstehende Referat!) hat der Verf. das Wasser des Mittelländischen Meeres in verschiedenen Tiefen untersucht und ist dabei zu dem bemerkenswerthen Resultat gelangt, dass in der Tiefe anorganische Jodverbindungen vorhanden sind, in den höheren Schichten aber nicht, was auf eine Fixirung des Jods in den letzteren durch Organismen zurückzuführen ist. Die Resultate der Untersuchung sind, auf 1 l berechnet, in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Meerwasser	Spec. Gewicht bei 4°	Trocken-substanz (105°) g	Chlornatrium g	Jod: in anorgan. löslich. Form mg	Jod: in organisch. löslich. Form mg	Jod: als Bestandtheil von Organismen mg
Oberfläche	1,03014	43,40	34,92	0,000	1,960	0,286
880 m Tiefe	1,03104	44,78	35,99	0,150	2,130	0,100
980 m Tiefe (Meeresboden)	1,03076	43,41	35,68	0,305	1,890	0,065

A. Hebebrand.

G. Marpmann: Zur Bestimmung der durch Karbonate verursachten Härte im Wasser. — Pharm. Centrh. 1899, **20**, 559—560.

Die Härtebestimmung eines Wassers mit Seifenlösung ist eine sehr mangelhafte. Schon in wässeriger Lösung werden Ammoniumsalze durch kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia zerlegt unter Bildung von Ammoniumkarbonat. Während also durch Abdampfen des Wassers zur Bestimmung der bleibenden Härte unrichtige Resultate durch Einwirken von Ammoniumsalzen entstehen, kann die Reaktion zur Bestimmung der Karbonate dienen. Zu dem Zweck bringt man 500 ccm Wasser mit 10 g Chlorammonium in einen Literkolben zum Kochen und leitet den Dampf durch eine Vorlage mit einer entsprechenden Menge halbnormaler Schwefelsäure. Man destillirt so lange, als noch alkalische Dämpfe entwickelt werden, am besten aus Kolben von Jenenser Glas. Durch Zurücktitriren der Schwefelsäure erhält man dann die Menge des gebildeten Ammoniaks; auf 2 Moleküle Ammoniak ist 1 Moleküle Calciumoxyd zu berechnen. In dem Rückstand der Destillation wird die bleibende Härte durch Seifenlösung festgestellt. — Will man die Gesammthärte eines Wassers nach dieser Methode bestimmen, so wird 1 l Wasser durch Zusatz von kohlensaurem Natron zerlegt, zur Ausscheidung von Calcium- und Magnesiumkarbonat. Da jeder Ueberschuss von Soda unbedingt vermieden werden muss, so lässt man den Niederschlag absetzen und dekantirt; nach 3- bis 4-maligem Auffüllen und Auswaschen mit destillirtem Wasser ist die Menge des etwa noch vorhandenen Natriumkarbonates zu vernachlässigen; man destillirt jetzt den Bodensatz direkt mit 10 g Salmiak. Man hat jetzt eine Gesammtmenge von ungefähr 100—150 ccm und gelangt viel schneller zum Resultate, als bei der ersten Destillation. So lässt sich das Arbeiten mit Seifenlösung ganz umgehen, indem man zwei Destillationen und zwei Titrationen vorzunehmen hat. *C. A. Neufeld.*

E. Bohlig: Zur Bestimmung der Alkalien in Brunnenwässern. — Zeitschr analyt. Chem. 1899, **38**, 431—432.

Man verdampft in einer — zur Vermeidung von Verlusten — grösseren Porzellanschale 500 ccm des Wassers über freier Gasflamme auf etwa 50 ccm, setzt 10 Tropfen

oder so viel koncentrirte Schwefelsäure hinzu, dass eine stark saure Reaktion entsteht. Indem man jetzt die Schale durch Untersetzen einer dünnen Kupferschale schützt, erhitzt man ohne Kochen weiter bis zur völligen Trockne, bis die aufsteigenden schweren Schwefelsäuredämpfe anzeigen, dass alle Salz- und Salpetersäure ausgetrieben ist. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Schale mit etwa 150 ccm reinem Wasser in eine 200 ccm-Flasche sorgfältig über, giebt etwas aufgeweichten, chemisch reinen kohlensauren Baryt hinzu und leitet einen kräftigen Strom reiner Kohlensäure so lange hinein, als nach kräftigem Schütteln bei aufgesetztem Finger noch Absorption zu verspüren ist. Die Schwefelsäure der Sulfate ist nunmehr in schwefelsauren Baryt alle vorher mit derselben verbundenen Basen sind in doppelt kohlensaure Salze übergeführt. Man filtrirt, wäscht gut nach und dampft die Flüssigkeit ohne Kochen bei 130—140° C vollkommen zur Trockne ein. Den Rückstand digerirt man nach dem Erkalten mit 50 ccm 50%-igem Alkohol, welcher nur die kohlensauren Alkalien auflöst, alle anderen Basen aber ungelöst lässt. Nach der Filtration titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure und erfährt so den Gesammtgehalt an Chloralkalien. In bekannter Weise wird das Kalium mit Platinchlorid bestimmt und der Gehalt an Natrium aus der Differenz berechnet. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Unlöslichkeit der Erdkarbonate in dem gleichtheiligen Gemisch von Alkohol und Wasser ab. Behandelt man die alkalifreien Sulfate des Kalkes und der Magnesia in angegebener Weise, so resultirt zuletzt eine Lösung, die durch den ersten Tropfen $^1/_{10}$-Normalsalzsäure stark saure Reaktion annimmt. Die Fehlergrenze liegt also selbst bei nur 1 l verarbeiteten Wassers noch unterhalb eines Milligrammes. *C. A. Neufeld.*

M. Hönig: Ueber indigotrisulfosaure Salze und zur Salpetersäurebestimmung im Wasser. — Festschrift der k. k. technischen Hochschule in Brünn zur Feier ihres 50-jährigen Bestehens und der Vollendung des Erweiterungsbaues im Oktober 1899 — Brünn 1899. Verlag der k. k. technischen Hochschule.

Die Salze der Trisulfosäure des Indigotins zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit und Leichtlöslichkeit in Wasser und in verdünntem Alkohol aus und eignen sich daher sehr gut zur Gewinnung eines reinen, leicht löslichen Indigopräparates zu analytischen Zwecken. Die Darstellung der Alkalisalze der Trisulfosäure geschieht in der Weise, dass in einem Druckfläschchen auf 1 Theil Indigo 10 Teile einer 15%-igen Anhydrid haltenden Schwefelsäure durch 2 Tage bei einer Temperatur von 40—50° C zur Einwirkung gelangen. Zur Erzielung einer besseren Vertheilung werden 60—80 g kleine Granaten mitangewendet, und die Fläschchen zeitweise gut umgeschüttelt. Es werden in einer Portion je 5 g Indigo umgesetzt; nach Erkalten der Lösung wird dieselbe auf 1 l verdünnt, zu $^1/_4$ mit dem entsprechenden kohlensauren bezw. ätzenden Alkali neutralisirt und hierauf durch Eintragen des festen Alkalichlorids möglichst vollständig ausgesalzen. Die krystallinischen Rohsalze werden durch neuerliches Aussalzen aus wässeriger Lösung oder durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol gereinigt. Verfasser stellte das Verhalten der Alkalisalze gegenüber Kaliumpermanganat fest und fand, dass sich mit Hilfe des Natrium- oder Kaliumsalzes sehr leicht eine Indigolösung von genau bekanntem Wirkungswerth gegenüber Kaliumpermanganat herstellen lässt: Durch Auflösen von 1,4200 g Natrium- oder 1,5407 g Kaliumsalz zu einem Liter erhält man eine Indigolösung, die einer $^1/_{100}$N-Permanganatlösung vollständig gleichwerthig ist; eine solche eignet sich vortrefflich zur Salpetersäurebestimmung nach Marx-Trommsdorf, insbesondere bei Anwendung der folgenden Modifikation des

Verf., welche darauf beruht, dass verdünnte Nitratlösungen relativ weniger, koncentrirte ungleich mehr Indigolösung brauchen, und deshalb die Koncentration der Nitratlösungen stets gleich zu wählen ist. Auf Grund der Skalweit'schen Untersuchungen entspricht 1 mg N_2O_5 3,639 mg Indigotin oder 7,889 mg indigotrisulfosaurem Natrium, welche in 5,54 ccm der Indigolösung enthalten sind, die einer $^1/_{100}$N-Kaliumpermanganat-Lösung gleichwerthig ist. Verf. sucht allen Bedingungen zur Erreichung eines verlässlichen Resultates Rechnung zu tragen, indem er diejenige Menge des zu untersuchenden Wassers feststellt, welche auf das Volumen von 25 ccm gebracht, nach Zusatz von 5,5 ccm obiger Indigolösung und 50 ccm reiner koncentrirter Schwefelsäure, nach kurzem kräftigem Umschütteln eine durch wenigstens 5 Minuten anhaltende Grünfärbung eintreten lässt, demnach genau 1 mg N_2O_5 enthält. Durch einen Vorversuch wird zunächst ermittelt, ob das zu untersuchende Wasser in 25 ccm mehr oder weniger als 1 mg N_2O_5 enthält. Ist mehr als 1 mg nachgewiesen, dann wird mit kleinen, gemessenen Quantitäten von Wasser, welche mit destillirtem Wasser stets auf das Volumen von 25 ccm ergänzt werden, der Versuch solange wiederholt, bis die charakteristische Endreaktion eintritt. Enthält das Wasser weniger als 1 mg N_2O_5 in 25 ccm, dann dampft man 500 ccm desselben genügend weit ein, bringt sie auf das Volumen von 100 ccm und verfährt wie oben beschrieben; die Umrechnung ergiebt sich von selbst. Durch die qualitative Prüfung mittelst Diphenylamin erhält man bereits einen Anhaltspunkt dafür, ob ein Wasser weniger als 10 mg N_2O_5 im Liter enthält, in welchem Falle man 1 Liter auf das Volumen von 100 ccm einengt. Mit 3 bis 4 Versuchen, die in längstens $^1/_2$ Stunde auszuführen sind, lässt sich die Salpetersäure auf diese Weise mit grosser Schärfe bestimmen; die Resultate sollen mit denen nach Schultze-Tiemann sehr gut übereinstimmen. [Jedoch scheint das bewährte letztere Verfahren bei absoluter Genauigkeit weit weniger umständlich und zeitraubend zu sein, als die vorstehend beschriebene Methode von Hönig. — Ref.]

C. A. Neufeld.

Raffaele Cimmino: Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäurereaktion mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen. — Zeitschr. analyt. Chem. 1899, **38**, 429—431.

Bei eingehender Prüfung der verschiedenen Verfahren zur Ausführung obiger Reaktion fand Verf., dass die grösste Empfindlichkeit derselben beim Zusatz einiger Tropfen einer 5—10-procentigen Salzsäure erreicht wird. Da sich die ganze Flüssigkeit dabei diffus blau färbt, ist es nicht nöthig, auf die Berührungslinie des Wassers mit dem Reagens zu achten. Kein anderer Bestandtheil des Wassers giebt die Reaktion. Verf. benutzt zur Ausführung eine Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in 5-procentiger Salzsäure und verfährt folgendermaassen: In ein Reagensglas giesst man 1 ccm des zu untersuchenden Wassers, dazu 3—4 Tropfen der Lösung von Schwefelsäure und Diphenylamin in Salzsäure; nun fügt man 2 ccm koncentrirte Schwefelsäure hinzu und schüttelt ordentlich durch. Bei Anwesenheit von Salpetersäure färbt sich die ganze Flüssigkeit diffus blau; die Empfindlichkeit der Reaktion bleibt bestehen, selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure von 1:1000000.

C. A. Neufeld.

A. Held: Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in den Mineralwässern. — Bull. Soc. Chim. 1899 [3], **21**, 983—986.

Bei der Bestimmung der Gesammt-Kohlensäure in Mineralwässern nach der allgemein üblichen Methode wird bekanntlich das Gemisch von Wasser, Kalk und Chlor-

calcium nach genügend langer Einwirkung der Reagentien filtrirt, das Filter in den Kolben zurückgegeben und das Karbonat mit Säuren zersetzt. Die Fehlerquelle, welche in der Aufnahme von Kohlensäure aus der Zimmerluft während der Filtration besteht, wird vom Verf. durch eine einfache Vorrichtung vermieden, bei welcher die Filtration im Kolben selbst vorgenommen wird. Das untere Ende einer bis nahe an den Boden des Kolbens reichenden, im Gummistopfen des Kolbens beweglichen Glasröhre steckt mit Hilfe eines Stopfens in einer Art Reagensrohr, welches einige Oeffnungen besitzt, über welche eine Hülse aus Filtrirpapier gezogen ist. Nach genügend langer Einwirkung des Kalks wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Saugpumpe durch die Filtrirhülse in das Reagensrohr und in die Ableitungsröhre getrieben. Im Uebrigen wird nach der bekannten Methode verfahren. *A. Hebebrand.*

Francesco Abba, Edmondo Orlandi und **Alipio Rondelli:** Ueber die Filtrationskraft des Bodens und die Fortschwemmung von Bakterien durch das Grundwasser. — Zeitschr. f. Hygiene, 1899, **31**, 66—84.

Verff. hatten die Aufgabe, die Filtrationskraft des oberhalb und zu den Seiten der Filtergallerien gelegenen Bodens bei der Turiner Wasserleitung zu prüfen und zu erforschen, wie weit die durchgesickerten Bakterien vom Grundwasser mit fortgeschwemmt werden, um festzustellen, ob die Verunreinigung dieses Bodens einen Einfluss auf den Bakteriengehalt des in die Gallerieen eintretenden Wassers habe, und welchen. — Das zur Bodenverunreinigung dienende Material musste aus Reinkulturen eines nicht pathogenen, schnell wachsenden und im Turiner Leitungswasser nicht vorkommenden Mikroorganismus bestehen, der sich durch irgend eine Eigenschaft, z. B. Farbstofferzeugung, leicht kenntlich macht. Diesen Anforderungen genügte der Bacillus prodigiosus. Das Material wurde in folgender Weise am zweckmässigsten bereitet: Der ganze Belag einer auf schräg erstarrtem Agar angelegten Kultur wurde in 7—8 ccm sterilisirtem Wasser aufgelöst, und von der so erhaltenen röthlichen Flüssigkeit wurden einige Tropfen in zahlreiche Petri'sche Schalen gethan; nach Hinzufügen von 10 ccm Gelatine wurden die Kulturen einer Temperatur von 20—22° C. ausgesetzt. Nach 24 Stunden wurden die intensiv rothen Kulturen und das Spülwasser in einem sterilisirten Glasballon vereinigt. Diese Flüssigkeit wurde in etwa 20 l Wasser gegossen und dieses auf das ausgewählte, etwa 40—50 qm grosse, ebene Terrain möglichst gleichmässig vertheilt. Hierauf wurde letzteres mit Wasser überschwemmt, wobei besondere Vorsichtsmaassregeln beobachtet wurden, um zu verhindern, dass von der bacillenhaltigen Flüssigkeit durch Spritzen Tropfen auf die die Verunreinigung vornehmende Person und die Bacillen durch diese so in die Filtergallerieen gelangten. Gleichzeitig wurde das Wasser auf dem Terrain mit Methyleosin roth oder mit Uranin grün gefärbt, nachdem durch Versuche festgestellt war, dass der Bacillus prodigiosus durch Anwesenheit dieser Farbstoffe in seinem Wachsthum nicht behindert wird. Um die Vervielfältigung der in sehr verdünntem Zustand in die Galerie gelangenden Bacillen zu begünstigen, wurden für die bakteriologische Untersuchung je 10 ccm einer koncentrirten, pro Liter Wasser 100 g Liebig's Fleischextrakt enthaltenden und stark alkalisirten Bouillon in einer etwa 150 ccm fassenden Röhre mit etwa 100 ccm Wasser aus der Galerie vereinigt und letzteres so in eine Nährbouillon verwandelt, von welcher nach 24 Stunden einige ccm auf nach der Esmarch'schen Methode präparirte Kartoffeln gegossen wurden, die sich dann nach 24—48 Stunden mit mehr oder weniger intensivem rothen Belage überzogen (Temperaturoptimum 20—25° C). Verff.

geben dann eine eingehende Uebersicht über ihre Filtrations- und Bakterientransportversuche, über die bakteriologische Untersuchung der Böden, auf denen die Filtrationsversuche vorgenommen wurden, und über die Persistenz des Bacillus prodigiosus in den überschwemmten Böden. Sie gelangen zu folgenden Ergebnissen: Bei Filtrationsversuchen, die in grosser Entfernung von dem zu verunreinigenden Wasser vorgenommen werden, ist die bakteriologische Methode zuverlässiger, als die physikalische, weil die Bakterin früher als der Farbstoff im Wasser erscheinen oder, besser gesagt, früher als soviel Farbstoff hinein gelangt ist, dass er sich dem Auge erkenntlich macht. Der Bacillus prodigiosus verbleibt sehr lange im Boden, selbst in den tiefsten Bodenschichten, und unter den gewöhnlichen Bedingungen wird er entweder gar nicht in die Wassergallerieen geschleppt oder in solcher Verdünnung, dass er bei den täglich vorgenommenen bakteriologischen Untersuchungen des Wassers sich nicht kund thut; dagegen kann er nach längeren Regenperioden oder nach Irrigationen ins Wasser gelangen und so ein werthvoller Fingerzeig werden zur Feststellung des Einflusses, den die lokalen Meteorwässer oder die künstlich auf das Terrain der Gallerieen (zwecks Vermehrung des Wassers in denselben) geleiteten Wässer auf das normaler Weise in diese eintretende Trinkwasser haben. — Im weiteren Verlaufe ihrer Abhandlung polemisiren die Verff. gegen Pfuhl, der über den gleichen Gegenstand ebenfalls Versuche anstellte (Zeitschr. f. Hygiene, 1897, **25**, 549) und sich dabei zweier Bakterienarten bediente, nämlich einer leuchtenden Vibrio und des Micrococcus prodigiosus. Verff. betrachten die Untersuchungen Pfuhl's lediglich als sogen. Laboratoriumsversuche ohne praktische Bedeutung und nehmen für sich die Priorität praktischer Versuche in Anspruch zum Nachweise des Durchgangs von Oberflächenwässern in das Leitungswasser einer Stadt, sowie der Möglichkeit der Verschleppung von Bakterien auf weite Strecken durch den Grundwasserstrom.

In seinen „Bemerkungen zur vorstehenden Arbeit" giebt **E. Pfuhl** (Zeitschr. f. Hygiene, 1899, 31, 497—501) der Meinung Ausdruck, dass die Versuche der Verff. besonders deshalb lehrreich sind, weil sie zeigen, wie sehr die Sickergalerieen der Wasserleitungen, die mit Vorliebe im diluvialen Kies der Flussthäler angelegt werden, der Verunreinigung ausgesetzt sind, wenn sie überschwemmt werden, während bei andauernden Regengüssen die Verunreinigung viel geringer ist. Weiterhin wendet sich Pfuhl gegen die von Abba, Orlandi und Rondeli ausgesprochene Ansicht, dass seine Versuche im Wesentlichen Laboratoriumsversuche ohne praktische Bedeutung seien. Er weist nach, dass das von ihm benutzte Verfahren besonders für die Fälle geeignet ist, wo man sich darüber unterrichten will, wie weit in einem Boden von bestimmter Beschaffenheit die Bakterien durch das Grundwasser weitergeschleppt werden können, während das Verfahren der italienischen Forscher eigentlich nur für die Fälle passt, wo die Gefahr einer Verunreinigung durch Ueberschwemmung in Frage kommt. *C. A. Neufeld.*

Eugen Götze: Doppelte Sandfiltration für centrale Wasserversorgung. — Arch. Hyg. 1899, **35**, 227—251.

Verf. theilt seine Erfahrungen mit über die von ihm s. Zt. vorgeschlagene Nachfiltration in verschlammten Filtern. Die Vortheile dieses Verfahrens sind verschiedene. So wird beim Nachfilter nach Reinigungen und Sandauffüllungen und bei Hochwasser ein einwandfreies Filtrat erzeugt. Ferner bedeutet die nach Reinigungen und Auffüllungen angewendete Nachfiltration einen pekuniären Gewinn, indem das auf die

Höhe der Filter gehobene Wasser, das das Vorfilter zudem mit seinem gröbsten Schlamme belastet hat, nicht unbenutzt abgelassen werden muss, sondern nutzbar gemacht wird. Das erste Filtrat kann man nach Reinigungen länger unbenutzt lassen, als wenn man es ablaufen liesse, weil Kosten nicht dadurch entstehen. Wenn das Filtrat eines Filters mitten in der Periode unerwartet eine hohe Keimzahl aufweist, so kann man dasselbe von dem für die Versorgung bestimmten Filtrat abschliessen, ohne dass die Filterthätigkeit des verdächtigen Filters gestört oder unterbrochen wird. Durch die fakultative Doppelfiltration wird die durchschnittliche Qualität des zu Trinkwasser verarbeiteten Rohwassers gehoben. Durch die fakultative Nachfiltration, also durch die zeitweilige Verwendung jedes Filters als Nachfilter, werden die Filterperioden verlängert. In der Zeit, wo das Filter als Nachfilter dient, verschlammt es nicht, weil der eigentliche Schlamm im Vorfilter bleibt. Da nun jede Reinigung einen schädlichen Eingriff in die Filterthätigkeit bedeutet, so ist die durch Nachfiltration herbeigeführte Verlängerung der Filterperiode, das Hinausschieben der Reinigungen von sehr grossem, unberechenbarem Werth. In Folge der fakultativen Nachfiltration verringert sich die Zahl der Gelegenheiten zur Nachfiltration. *C. A. Neufeld.*

E. Pfuhl: Untersuchungen über den Keimgehalt des Grundwassers in der mittelrheinischen Ebene. — Zeitschr. f. Hygiene, 1899, **32**, 118—122.

Die Grundwasserproben wurden mittelst eingeschlagener Röhrenbrunnen entnommen. Keime, die beim Einschlagen von oben nach unten mitgerissen worden waren, liessen sich durch Desinfektion nach der Fraenkel'schen Methode beseitigen. Nach dem Abpumpen von 100 l wurde die erste, nach 300 l die zweite und nach 500 l die dritte Probe zur bakteriologischen Untersuchung entnommen. Das Wasser eines Brunnens, der in gewachsenem, aber schon früher freigelegtem Kiesboden angelegt war, und dasjenige aus einem solchen im aufgeschütteten Kiesboden erwies sich als keimhaltig. Hingegen war das Grundwasser an einer Stelle, welche von einer 0,9 bis 1 m starken gewachsenen Schicht von sandigem Lehm bedeckt war, keimfrei. Diese Schicht reicht also aus zum Schutze des Grundwassers gegen die mit dem Niederschlagswasser eindringenden Keime. Es ist jedoch fraglich, ob dies auch für ein Gelände zutrifft, das von Ueberschwemmungen heimgesucht wird. An solchen Orten dürfte es sich empfehlen, geeignete Versuche mit Kulturen von leicht nachweisbaren Bakterien anzustellen. *C. A. Neufeld.*

Th. Weyl: Ueber die Verwendung von Ozon zur Gewinnung keimfreien Trinkwassers. — Journ. Gasbel. u. Wasserversorg. 1899, **42**, 809—813 und 826—832.

Während bekanntlich die Sterilisation mit Hilfe des Ozons bei solchen Wässern versagt, welche reich an organischen Substanzen sind, hat Verf. gefunden, dass sich die nach Dibdin vorgereinigten Abwässer mittelst Ozon sehr leicht sterilisiren lassen, wenn das Ozon bei Gegenwart von Eisen auf die Abwässer einwirkt. Er benutzte bei seinen Versuchen Spreewasser (unterhalb Berlin), welches selten unter 80,000 Keime in 1 ccm enthielt und einen Sauerstoffverbrauch von 4—7 mg und mehr pro Liter hatte. Nach Befreiung des Rohwassers von Schwebestoffen etc. durch grobe Filtration wurde dasselbe auf einen Thurm von 4,5 m Höhe und 90 cm Durchmesser gehoben, der mit groben Feldsteinen gefüllt war, sodass das Wasser denselben in feinster Vertheilung durchrieselte. Dem am Fusse des Thurmes ankommenden Wasser fliesst das Ozon entgegen. Die Anlage liefert stündlich 3,5—4 cbm ozonisirtes Wasser. Die Ozonappa-

rate sollen später beschrieben werden. Auf diese Weise wurde Rohwasser von 3000 bis 84,000 Keimen durch Ozon in keimfreies Wasser verwandelt. Die Keimzahl des ozonisirten Wassers war nur in 4 von 12 Versuchen über 100. Ferner wurde der Gehalt des Wassers an organischen Substanzen trotz der kurzen Berührung des Wassers mit Ozon wesentlich herabgesetzt. Schon eine Minute nach dem Ausfliessen des Wassers aus dem Thurme ist das Wasser wieder frei von Ozon und kann daher die Leitungsröhren nicht mehr angreifen. Das Wasser ist schmackhaft, bedeutend weniger gefärbt als vorher und wird beim Filtriren sofort blank. In Folge der leichten Entfärbung scheint das Ozon berufen zu sein, auch die Moorwässer in Trinkwasser zu verwandeln. — Zur Sterilisation von 1 cbm Wasser sind je nach seinem Gehalte an organischer Substanz 1—3 g Ozon erforderlich; die Kosten betragen zwischen 2 und 4 Pfennig. Nach Ansicht des Verf. ist die Sterilisation des Wassers durch Ozon geeignet, die Anwendung des Sandfilters einzuschränken, welches, namentlich bei schlechtem Rohwasser, ein „unsicher wirkender, kostspieliger und vom hygienischen Standpunkte stets bedenklicher Apparat“ sei. Die ökonomischen Gründe, welche für die Ozonwasserwerke sprechen, sind folgende: 1. Sie erfordern eine viel kleinere Fläche als die Sandfilter, weshalb die Kosten für den Grunderwerb geringer sind. 2. Die Kosten für Bau und Unterhaltung der Sandfilter fallen fort. Will man das ozonisirte Wasser schönen, so kann hierzu ein Schnellfilter dienen, dessen Herstellungskosten gegen die des Sandfilters verschwinden. 3. Die Kosten ermässigen sich noch mehr, wenn in der Nähe eine elektrische Centrale sich befindet. — In der anschliessenden Diskussion (der Vortrag wurde auf der Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Kassel gehalten) wenden sich Lindley, Beer, Halbertsma, Schertel, Burgmann u. A. gegen die von Weyl bekundete Herabwürdigung der bewährten Sandfilter, welche bei richtiger Anlage und sachgemässem Betriebe allen Anforderungen in hygienischer und technischer Beziehung vollauf genügten, während die Ozonisirungsversuche des Verf. über das Stadium eines Experimentes in kleinem Rahmen noch nicht hinausgekommen seien. Ueber die Durchführbarkeit im Grossen, und namentlich in Bezug auf den Kostenpunkt, wurden ernste Zweifel erhoben. *C. A. Neufeld.*

Emil Andreoli: Die Sterilisation des Wassers durch Ozon. — Eng. and Mining Journ. 1899, **67**, 706; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 215—216.

Sterilisation von Trinkwasser kann nur erfolgen, wenn der Gehalt von Ozon hoch und konstant ist, wenn der Apparat kontinuirlich, ohne Erhitzung, sicher funktionirt und die Kosten der Reinigung sehr niedrig sind. Verf. glaubt, dass es nebensächlich sei, ob 6, 5 oder 4 mg Ozon zur Sterilisation von Wasser nöthig seien, sondern man muss fragen, mit wieviel Watt-Stunden lässt sich das Wasser ozonisiren, da ja die Verunreinigung ganz verschieden ist. Verf. hatte eine Versuchsanlage, in welcher er 2 cbm Wasser pro Stunde reinigen konnte. Die Wassermenge fliesst durch 5 Zellen, in deren ersterer von einem Ventilator ozonisirte Luft durch den perforirten Boden durch das Wasser gepresst wird. Der Ozonisirapparat hatte im primären Stromkreise 40—60 V (3—5 A), im sekundären bis 3500 V. Das Wasser war mit Kloakenwasser versetzt. Verf. hat nun gefunden, dass zur Sterilisation von 1 cbm solchen Wassers, mit 6000—110000 Mikroorganismen in 1 ccm, 138 bis 286 W erforderlich waren. Nach der Sterilisation waren in 1 ccm nur noch 40, bei mehreren Versuchen 24 bezw. 10 Mikroorganismen vorhanden. Die Geschwindigkeit des Wassers ist dabei von be-

sonderer Bedeutung. Verf. glaubt, dass an der Themse, wo das Wasser nicht allzusehr mit organischen Substanzen und Mikroorganismen überladen ist, bei einem praktischen Versuche zur Sterilisation und Reinigung von 1 cbm des Wassers 100 Watt-Stunden ausreichen würden. *C. A. Neufeld.*

A. Lode: Weitere Studien über die Sterilisirung des Wassers durch Zusatz von Chlorkalk. — Hyg. Rundschau 1899, **9**, 859—874 und 964.

Der Haupttadel gegen das Sterilisirungsverfahren von Traube-Lode richtet sich gegen das trübe, unappetitliche Aussehen des Wassers, weswegen auch dieses von der Bevölkerung nicht genossen wurde. Verf. hat daher das Verfahren nach allen Richtungen hin noch einmal untersucht. Bei seinen Versuchen, Wasser in grossen Mengen zu sterilisiren, bediente er sich eines Schwimmbadebassins von ungefähr 150 cbm Inhalt; es wurden pro Kubikmeter 93,74 g Chlorkalk mit einem Gehalte von 32% wirksamen Chlors zugesetzt. Der Versuch ergab, dass hierdurch eine hohe und, wie die Aussaaten erwiesen, genügende Koncentration von Chlor in allen Wassertheilen erzielt wurde. Durch entsprechende Vorrichtung ist für eine gleichmässige Vertheilung Sorge zu tragen. Weiterhin wurden die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Reagentien zur Bindung des überschüssigen Chlors geprüft: Das unterschwefligsaure Natrium, der doppeltschwefligsaure Kalk, das Calciumsulfit, sie alle haben eine Reihe von Nachtheilen, welche ihre Verwendung bedenklich erscheinen lassen. Hingegen erwies sich das schon zuerst empfohlene Natriumsulfit als geeignet; es vermehrt die Härte des Wassers nur unbedeutend, ist überall käuflich zu haben, stellt ein leicht zu konservirendes Präparat dar und ist nicht theuer. Die Beseitigung des Hauptübelstandes, nämlich der Trübung des sterilen Wassers, ist dem Verf. ebenfalls gelungen. Dieselbe rührt her von ungelösten suspendirten Theilchen von Chlorkalk und Calciumhydroxyd; diese Bestandtheile verursachen nicht nur ein unappetitliches Aussehen, sie verändern auch das Wasser geschmacklich. Versuche durch Filtration oder Sedimentirung eine Klärung herbeizuführen, misslangen; Verf. nahm daher zum Zusatz von Säuren Zuflucht. Organische Säuren erwiesen sich wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Kalksalze und wegen des hohen Preises als unbrauchbar. Hingegen genügte Salzsäure allen Anforderungen. Der Säurezusatz ist abhängig von dem Gehalt des Chlorkalkes an Calciumhydroxyd, von der chemischen Beschaffenheit des Wassers u. s. w. Trotz dieser Schwankungen konnte eine Salzsäuremenge festgesetzt werden, die in allen geprüften Fällen sich zur Klärung des Wassers als ausreichend erwies, wobei eine Einwirkungszeit von einer halben Stunde als Basis genommen wurde. Zur leichten Bestimmung der pro Liter Wasser nothwendigen Salzsäuremenge giebt Verf. eine Tabelle, aus welcher man, wenn man für die zu verwendende Salzsäure entweder den Gehalt in Graden Baumé oder das specifische Gewicht oder den Procentgehalt an H Cl kennt, die entsprechende zuzusetzende Menge Salzsäure in ccm, bezw. abgerundet in Tropfen, ersehen kann. Wir verweisen dieserhalb auf das Original. Selbst bei genügendem Säurezusatz bleibt in vielen Fällen ein körniges Sediment ungelöst am Boden des sonst krystallklaren Wassers zurück, welches aus unbenetzt gebliebenen Chlorkalkpartikeln oder gröberen Konkrementen besteht. Da dieses wegen seines hohen specifischen Gewichtes stets am Boden bleibt, kann ein Abgiessen des Wassers mühelos und sicher erfolgen. Der Preis des Wassers nach dem Salzsäureverfahren berechnet sich ohne Arbeit wie folgt:

pro 1000 Liter = 1 cbm

Chlorkalk 150 g	2,7 Kronen ö. W.
Salzsäure (40% 182,5 g entsprechend 73 g HCl	6,4 - -
Natriumsulfit 300 g	7,0 - -
	16,1 Kronen ö. W.

Auch das Kohlensäureverfahren bietet befriedigende Ergebnisse, die Kosten desselben können aber wegen der schwer zu fixirenden Kohlensäuremenge noch nicht angegeben werden. Die Sterilisirung des Wassers nach dem vom Verf. modificirten Verfahren würde sich also folgendermaassen gestalten:

Man wägt pro Liter Wasser 0,15 g käuflichen, trockenen, am besten aus der Apotheke oder einer Drogerie bezogenen Chlorkalk ab und verreibt diesen mit möglichst wenig Wasser (1 g Chlorkalk mit etwa 1 ccm Wasser) zu einem dünnflüssigen Brei in einer Reib- bezw. Holz- oder Thonschale. Dann trägt man den Brei, stets gut umrührend, in das zu desinficirende Wasser und setzt sogleich die (der Tabelle) entsprechende Menge Salzsäure zu. Nach 1/2 Stunde ist die Klärung und die Desinfektion vollzogen, worauf pro Liter 0,3 g Natriumsulfit zugesetzt werden. Das Wasser ist ohne Weiteres zum Konsum geeignet. *C. A. Neufeld.*

Kübler und **F. Neufeld:** Ueber einen Befund von Typhusbacillen im Brunnenwasser. — Zeitschr. Hyg. 1899, **31**, 133—136.

Hugo Euphrat: Eine Hausepidemie von Typhus abdominalis und Cholera nostras verursacht durch Verunreinigung eines Brunnens mit Rieseljauche. — Deutsche med. Wochensch. 1899, No. 47; Aerztl. Sachverst. Ztg. 1900, **6**, 39.

Patente.

Curt Foss in Berlin: Verfahren zum Entnehmen, Versenden und Aufspeichern natürlicher gashaltiger Mineralwässer. D.R.P. 106826 vom 7. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 107.

Das Verfahren besteht darin, dass man aus einer besonderen Menge Mineralwassers, welche nicht verladen, versendet oder aufgespeichert wird, das darin enthaltene Gas entnimmt, indem man dasselbe mittels einer Luftpumpe absaugt und in einen Gasometer führt. Mit diesem, so gewonnenen Quellgas wird alsdann das abzufüllende gashaltige Mineralwasser während der Dauer der Verladung, des Transports, der Ausladung und der Aufbewahrung unter Abschluss der Luft in Berührung gebracht und gehalten.

Curt Foss in Berlin: Verfahren zum Entnehmen natürlichen Mineralwassers von der Quelle. D.R.P. 106954 vom 7. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 107.

Die mit dem natürlichen Mineralwasser zu füllenden Gefässe besitzen ausser der Einflussöffnung eine Ausflussöffnung, welche an dem betreffenden Gefäss derartig angebracht ist, dass das Wasser aus ihr erst dann austreten kann, wenn das Gefäss gänzlich gefüllt ist und sich keine Luft mehr in demselben befindet. Behufs Füllung mit dem Mineralwasser werden diese Gefässe mit der Einflussöffnuug an die Quellleitung angeschlossen, so dass das Wasser dieselben zunächst anfüllt und sie vor dem Verschliessen noch auf kurze Zeit durchfliesst.

Jacob Hilditch in Christiania: Flasche zur Bereitung kohlensaurer Getränke. D.R.P. 106238 vom 16. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 107.

Die Flasche ist derartig eingerichtet, dass der Raum, welcher das die Kohlensäure entwickelnde Pulver aufnimmt, von dem Flaschenhals selbst gebildet wird. Zu diesem Zweck ist der Hals der Flasche entsprechend erweitert, verjüngt sich aber gegen den Hauptraum der Flasche zu derartig, dass ein Ventilsitz gebildet wird, auf welchen ein Kugelventil oder der-

gleichen gebracht wird. Für den Fall, dass die Flasche als Siphonflasche ausgebildet sein soll, kann auch das Steigrohr die Verengerung im Flaschenhals annähernd abschliessen. In beiden Fällen wird durch Neigen der Flasche die im Hauptraum befindliche Flüssigkeit mit dem Pulver in Berührung gebracht, worauf die Kohlensäure entwickelt wird.

Louis Rühl in Worms a/Rh.: Eine Einrichtung zur Belebung von Leitungswasser durch Kohlensäure. D.R.P. 102675 vom 12. August 1897. Patentbl. 1899, **20**, 439.

Die Erfindung betrifft eine Einrichtung zur Belebung von Leitungswasser durch Kohlensäure. Der Zutritt der Kohlensäure zum Wasser wird dadurch bewirkt, dass das Wasserzutrittsventil, welches durch eine Feder und eine Spindel mit dem darunter liegenden Kohlensäureventil verbunden ist, letzteres bei Erreichung einer gewissen Höhe mithebt und vor seinem eigenen Schluss wieder unter Federdruck aufsitzen lässt, so dass die Kohlensäure dem in die Mischkammer des Hahnes einströmenden Wasser erst nach dem Oeffnen des Wasserzutrittventils zuströmen kann. *A. Oelker.*

Abwasser.

F. Malméjac: Vergleichendes Studium einiger Schnellreinigungsverfahren für Wässer. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6] **10**, 344—347.

In dieser Arbeit bespricht Verf. die mehr auf mechanischer als auf chemischer Wirkung beruhenden Reinigungsverfahren. Seine Versuche erstrecken sich auf folgende Verfahren:

Babès: Zusatz von 0,25 g Alaun zu 1 Liter Wasser.

Werner: Zusatz von 0,25 g Alaun und 0,10 Soda zu 1 Liter Wasser.

Almen: Zusatz von 6 Tropfen Eisenchlorid und 3 ccm Kalkwasser zu 1 Liter Wasser.

Manget: Zusatz von 6 Tropfen Eisenchlorid und 3 ccm Natriumbikarbonat zu 1 Liter Wasser.

Die Verfahren von Manget und Almen vermindern den Gehalt des Wassers an organischen Stoffen um ungefähr 60%, während dasjenige von Werner nur 33% und dasjenige von Babès' nur 25% davon entfernen. Am schnellsten wirkt das Verfahren von Werner (15 Stunden); dann das von Almen und das von Manget (18 Stunden) und am langsamsten dasjenige von Babès (24 Stunden). Die im ursprünglichen Wasser unzählbare Zahl der Keime fällt nach dem dritten Tage auf 600 bei dem Alaunverfahren und auf 1700 bei den Eisenchloridverfahren; alle Verfahren verringern demnach den Keimgehalt beträchtlich. In Bezug auf die das Wasser verunreinigenden organischen Substanzen (Harnstoff, Glykokoll, Tyrosin etc. etc.) ist der Reinigungseffekt hingegen bei den Eisenchloridverfahren ein bedeutend höherer, als bei den Alaun-Verfahren. *C. A. Neufeld.*

Rubner und Kirchner: Gutachten der Wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen über den zulässigen Wärmegrad der in kanalisirten Orten abzuleitenden Fabrikwässer. — Vierteljahresschr. f. ger. Med. und öff. Sanitätsw. 1900, **19**, 126—129.

Durch die Wärme der Abwässer wird eine Steigerung der lösenden Wirkung derselben auf die Binde- und Dichtungsmittel der Siele und Rohrleitungen herbeigeführt; ferner findet beim Mischen von warmem Wasser mit dem kühlen Sielwasser ein sehr rasches Austreiben stinkender Gase aus dem letzteren statt, und durch die Wärmung des Sieles nimmt der „Auftrieb" der Kanalluft und die Bewegungsrichtung nach den Gebäuden oder nach der Strasse zu, falls freie Wege vorhanden sind;

schliesslich wird durch die Unterwärmung des Kanales die Luft für die bei der Sielreinigung beschäftigten Arbeiter infolge ihrer Verschlechterung durch die Gase und ihrer Sättigung mit Wasserdampf unerträglich. Es liegt daher im hygienischen Interesse, die Temperaturgrenze der Abwässer unter der in Berlin normirten Höhe von 30° R. = 37,5° C. zu halten, und die Einleitung von warmen Abwässern nur nach genauer Erwägung des speciellen Falles zu gestatten. *C. A. Neufeld.*

Schmidtmann, Proskauer, Elsner, Wollny, Baier und **Thiesing:** Bericht über die seitens der Sachverständigen-Commission an der Versuchskläranlage für städtische Abwässer auf der Pumpstation Charlottenburg angestellten Versuche. — Vierteljahresschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätsw. 1900, **19**, 262—287.

Die Anlage sollte zu orientirenden Versuchen über die zweckmässigste Konstruktion eines grösseren Filterbaues dienen. Die Versuche wurden mit Filtern aus verschiedenem Füllmaterial angestellt: I bestand aus Sand und Koks, II aus Granit, Kies und Sand, und III aus Sand und Ziegelbrocken (Klamotten). Oben waren die Filter mit einer Schicht Holzwolle bedeckt. Sie hatten, mit Filtermaterial gefüllt, einen nutzbaren Raum von reichlich 5 cbm und brauchten zur Füllung und Entleerung je etwa 2 Stunden Zeit. Die verwendeten Charlottenburger Abwässer waren in mannigfacher Weise stark verunreinigt, so dass wohl die Mehrzahl der Städte in günstigerer Lage sein dürfte. Die nachstehenden Ergebnisse beziehen sich bedingungslos nur auf gleiche oder ähnliche Verhältnisse, wie sie in Charlottenburg sind. Hinsichtlich der chemischen Wirkung gelangen Verff. zu dem Schluss, dass die Verwendung von Kies allein zur Reinigung des Abwassers ebensowenig zu empfehlen ist, wie diejenige von Kies mit Durchschichtung von Ziegelbrocken. In Uebereinstimmung mit anderen Autoren wird dagegen Koks von bestimmter feiner Körnung als geeignetstes Filtermaterial in erster Linie in Betracht zu ziehen sein. Für den praktischen Betrieb ist ein Stehenlassen des Abwassers im Filter bis zu 2 Stunden ausreichend, in einzelnen Fällen genügt schon die halbe Zeit. Beim ununterbrochenen Durchleiten der Abwässer durch die Filter wurde zwar wohl eine mechanische Reinigung von gröberen Schwebestoffen, aber keine die Fäulnissfähigkeit des Abwassers hindernde Beschaffenheit erreicht. Für den intermittirenden Dauerbetrieb der Filter ist es erforderlich, das Abwasser durch mechanische Vorklärung von gröberen suspendirten Theilchen thunlichst zu befreien, ehe es auf die Filter kommt. Dagegen ist der Filtration voraufgehendes 24-stündiges Stehenlassen des Rohwassers in offenem Kasten, sofern dadurch eine Fäulniss erzielt werden soll, für die Klärfähigkeit desselben nicht von Bedeutung. Die Befürchtung, dass Kälte den Betrieb stören könnte, scheint für Temperaturen bis zu 10° C. unter Null nicht berechtigt. Die Eigenwärme des aus der Leitung kommenden Abwassers genügt, um die Filter frostfrei zu halten. Für die Wiederbelebung der Filter ist ihr Gehalt an Luft von Bedeutung. Deshalb ist eine luftabschliessende Bedeckung derselben zu vermeiden, und die Anbringung von Vorrichtungen, durch welche Luft in die Filter gedrückt werden kann, zweckentsprechend und empfehlenswerth.

Die gut übereinstimmenden bakteriologischen Ergebnisse zeigen, dass für den bakteriologischen Effekt das Füllmaterial nicht von erheblicher Bedeutung ist. Nach zweistündigem Stehen im Filter zeigt sich die relativ grösste Abnahme aller Arten von Bakterien, so dass auch hier dieser Zeitraum dem 24-stündigen Stehen praktisch

vorzuziehen sein wird. Die Abnahme ist jedoch niemals so gross, dass die in dem vereinigten Abwasser übrig bleibende Anzahl der Keime einem nennenswerthen Effekt in epidemiologischer Beziehung gleichkäme. Vielmehr werden beim Einleiten in Flussläufe erforderlichen Falles, je nach den Umständen des Einzelfalles, gleiche Vorsichtsmaassregeln am Platze sein, wie bei den nur durch Sedimentirung gereinigten Abwässern.

Dem Berichte sind 19 Tabellen beigegeben. *C. A. Neufeld.*

Schmidtmann, Proskauer und **Stooff:** Bericht über den Abbruch der Gross-Lichterfelder Versuchs-Reinigungsanlage für städtische Spüljauche und die hierbei gemachten Beobachtungen. — Vierteljahresschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätsw. 1900, **19**, 288—295.

Der Bericht bezieht sich auf den Befund beim Abbruch der Schweder'schen Versuchskläranlage. Die ganze Oberfläche des Schlammfanges wie des Faulraumes war mit einer Schlammschicht von dichter Beschaffenheit bedeckt. Die Untersuchungen ergaben, dass dieser zurückgebliebene Schlamm sich von frischem Schlamm städtischer Abwässer fast gar nicht unterschied. Von einer Mineralisirung desselben, wie ursprünglich von betheiligter Seite vorausgesetzt wurde, konnte keine Rede sein. Jedenfalls aber ist durch den Betrieb der Versuchsanlage die Möglichkeit erwiesen, dass für ein Abwasser von bestimmter Concentration und Menge in zeitlicher Begrenzung ein Raum geschaffen werden kann, in welchem dasselbe seinen Schlamm ohne Belästigung der Umgebung absetzt. Für abgeschlossene Anstalten, Krankenhäuser, Kasernen etc. kann es zweckdienlich sein, sich dieser Erfahrung zu erinnern.

C. A. Neufeld.

Dunbar: Zur Frage über die Natur und Anwendbarkeit der biologischen Abwasserreinigungsverfahren, insbesondere des Oxydationsverfahrens. — Vierteljahrsschr. für öffentl. Gesundheitspflege 1899, **31**, 625—672.

Verf. giebt zunächst einen Ueberblick über die Entwicklungsgeschichte der sogenannten biologischen Abwasserreinigungsverfahren. Dasjenige Verfahren der intermittirenden Filtration, bei welchem wasserdichte Bassins zur Anwendung gelangen, bezeichnet Verf. als „Oxydationsverfahren". Der Name „biologisches Verfahren" hätte für dasselbe nicht mehr Berechtigung, als für das Berieselungsverfahren und die intermittirende Filtration in offenem drainirten Boden. Ueber die Art der Wirkung äussert sich Verf. an anderer Stelle. (Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätsw. 1900, **19**, 178—215; vergl. das folgende Referat.) Ueber die Anwendbarkeit des Oxydationsverfahrens hat Dunbar in der Hamburger Klärversuchsanlage Versuche angestellt. Der Oxydationskörper wurde aus der Schlacke der Hamburger Müllverbrennungsanstalt hergestellt, und zwar wurde die Körnergrösse 3 bis 5 mm verwendet; die Gesammthöhe des Oxydationskörpers betrug bei der einen Versuchsreihe 1,42 m, bei der anderen 1 m. Die mit jenem Materiale erzielten Resultate übertrafen alle Erwartungen. Um den Luftzutritt nicht zu hemmen, und weil andererseits bei der Schwere der Schlacke ein Beschwerungsmittel nicht nöthig ist, wurde über der Schlacke die Sandschicht fortgelassen. Zur eventuell nothwendig werdenden Filterung wurde in einem weiteren Bassin ein Sandfilter angebracht. Die benutzten Abwässer entstammten dem Eppendorfer Krankenhaus und setzten sich zusammen aus den Abflüssen der Wasserklosets, den Scheuerwässern, den Wirthschafts-, Küchen- und Spülwässern, den Abflüssen der Wäscherei und der Badeanstalt. — Was nun die Wirkung

des Verfahrens anbelangt, so ergab schon die Prüfung der sogen. Schlackenabflüsse (die also das Sandfilter noch nicht passirt hatten), dass bei der vom Verf. geübten Inanspruchnahme des Oxydationskörpers die Ergebnisse in Bezug auf Herabsetzung des Grades der Oxydirbarkeit durch das Oxydationsverfahren denjenigen guter Rieselfelder, wenn überhaupt, so doch nicht wesentlich nachstehen. Die Schlackenabflüsse hatten die Fähigkeit, in stinkende Fäulniss überzugehen, bereits vollständig verloren; die komplicirten Verbindungen des Kohlenstoffs, Stickstoffs und Schwefels müssen in ihnen also so weit zerlegt und ihre Componenten so weit mit Sauerstoff beladen worden sein, dass die Zersetzungen selbst bei Abschluss der atmosphärischen Luft nicht mehr zur Bildung stinkender Gase, d. h. zur völligen Reduktion der erwähnten Verbindungen führen konnten. Wo man daher Abwässer von der Eigenschaft der Fäulnissfähigkeit zu befreien hat, kommt es also nicht so sehr auf die Entfernung oder Herabminderung der ursprünglich vorhandenen Mengen bestimmter Elemente oder Verbindungen derselben an, als vielmehr darauf, dass das Eiweiss und die übrigen komplicirten organischen Substanzen abgebaut und ihre Komponenten ausgiebig oxydirt werden. — Der Schlackenkörper wurde innerhalb eines neunmonatlichen regelmässigen Betriebes 240 mal gefüllt; innerhalb dieser Zeit war seine Aufnahmefähigkeit um nicht mehr als 3% zurückgegangen. Es liegt deshalb thatsächlich begründete Hoffnung vor, dass sich eine Reinigung dieses Körpers innerhalb einer geraumen Zeit nicht nothwendig erweisen wird. Nach der Nachbehandlung des Schlackenabflusses durch Sandfiltration resultirte ein Wasser, welches stets klar, farb- und geruchlos war. Die Oxydirbarkeit desselben war noch wesentlich gegenüber dem Schlackenabfluss reducirt, der Gehalt an Gesammtstickstoff nahm ebenfalls ab, ganz bedeutend sank der Gehalt an Ammoniak und Albuminoid-Ammoniak, während die Salpetersäurebildung zunahm. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass man Abwässer, die nach ihrer Herkunft und ihrem Schmutzgehalt, sowie ihrem ganzen Verhalten städtischen Abwässern direkt vergleichbar sind, in Mengen, die den Abwässern von 25000 bis 30000 Personen pro Hektar entsprechen, Monate lang, und voraussichtlich noch viel länger, ohne Anwendung von Chemikalien durch das in Rede stehende Oxydationsverfahren bis zu einem Grade zu reinigen vermag, der durch Rieselfelder nur in den seltensten Fällen erreicht wird. Von den zahlreichen Rieselfeldern, welche Verf. zu beobachten Gelegenheit hatte, waren es nur die Pariser, die einen annähernd gleich guten Reinigungseffekt aufzuweisen hatten, wie der beschriebene Oxydationskörper mit nachfolgender Sandfiltration. Was die Kosten anbelangt, so berechtigen die bisher vorliegenden Erfahrungen den Verf. zu dem Schlusse, dass es sich bei rationellem Betriebe hier nur um Bruchtheile eines Pfennigs pro Kubikmeter gereinigten Abwassers handeln kann. Zum Schlusse stellt Verf. einen Vergleich des Oxydationsverfahrens mit dem Faulkammerverfahren an und gelangt zu dem Ergebnisse, dass ersteres mindestens gleichwerthig, jedoch rationeller und in der Regel weniger kostspielig ist, als letzteres. Unter Umständen wird wegen lokaler Eigenthümlichkeiten trotzdem die Anwendung des Faulkammerverfahrens vorzuziehen sein.

C. A. Neufeld.

Dunbar: Beitrag zur Kenntniss des Oxydationsverfahrens zur Reinigung von Abwässern. — Vierteljahresschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätsw. **1900**, **19**, 178—215.

Zur Forcirung des biologischen Reinigungsprocesses werden neuerdings die Filter (oder Oxydationskörper) in wasserundurchlässige Gruben eingebaut und bei ge-

schlossenen Abflussröhren bis zur Oberfläche mit Abwasser gefüllt. Letzteres kann dann nach Ablauf von einer oder mehreren Stunden in gereinigtem Zustande abgelassen werden. Diese Spielart der intermittirenden Filtration wird als Oxydationsverfahren bezeichnet. Verf. hat 2 Jahre lang an der Hand von Experimenten die Wirkungsweise dieser Oxydationskörper studirt und gelangt auf Grund seiner sehr eingehenden Versuche zu folgenden Resultaten: Bei dem Oxydationsverfahren werden die gelösten organischen Substanzen zum grössten Theil durch Absorptionswirkungen aus den Abwässern abgeschieden. Der in Bezug auf Herabsetzung der gelösten organischen Substanzen durch diese Verfahren zu erzielende Reinheitsgrad der Abwässer ist also in erster Linie abhängig von dem Absorptionsvermögen des Oxydationskörpers. Dieses wächst im Laufe der Zeit in jedem Oxydationskörper, der täglich ein oder mehrere Male mit Abwässern beschickt wird. Das Anwachsen der Wirksamkeit wird hauptsächlich bedingt durch die Anhäufung organischer Substanzen von hohem Absorptionsvermögen. Es erfolgt jedoch bei verschiedenartigen Oxydationskörpern in verschiedener Weise und ist deshalb auch abhängig von der Beschaffenheit des Oxydationskörpers selbst. Die fäulnisfähigen Substanzen, welche durch Filterung oder Absorptionswirkung in dem Oxydationskörper zurückgehalten sind, verfallen Verwesungsprocessen, welche um so energischer ausfallen, je mehr bakterienhaltige, zersetzungsfähige Substanzen angehäuft werden und je leichter der Zutritt atmosphärischen Sauerstoffes erfolgen kann. — Materialien, die gelöste organische Substanzen absorbiren, absorbiren in der Regel auch Sauerstoff mit gleich grosser Energie und eignen sich infolgedessen auch nicht nur zum Festhalten der fäulnissfähigen Substanzen, sondern ermöglichen auch eine schnelle Zersetzung derselben. Erfolgt letztere nicht, so wird die Absorptionskraft des Oxydationskörpers sehr bald erschöpft. Diejenigen Processe, welche eine Regenerirung des Oxydationskörpers bewirken, entwickeln sich um so energischer, je intensiver der Oxydationskörper in Anspruch genommen wurde. Die Absorptionskräfte kommen um so mehr zur Geltung, je grösser die Oberflächenentfaltung des Oxydationskörpers ist. Feinkörnige Materialien absorbieren deshalb besser, als grobkörnige von sonst gleicher Struktur und Zusammensetzung. Aber ihr Fassungsvermögen ist geringer als das der letzteren, und ihre Füllung mit Abwässern erfordert mehr Zeit als bei Materialien, bei denen die einzelnen Körner und infolgedessen auch die Poren und Gänge grösser sind. Oxydationskörper, welche den grössten Reinigungserfolg in qualitativer Beziehung gewährleisten, stehen deshalb in ihren quantitativen Leistungen zurück hinter denen, die einen geringeren Reinheitsgrad der Abwässer bewirken. Dies gilt aber nur für Materialien von gleicher chemischer Zusammensetzung und von gleicher Struktur. Durch eisenhaltigen Kies z. B. erfahren die Abwässer eine intensivere Reinigung, als durch eisenfreien Kies von gleicher Korngrösse und gleichem Porenvolumen. Durch Kokes wird ein grösserer Reinigungserfolg erzielt, als z. B. durch Bimstein oder eisenfreien Kies von gleichem bezw. sogar geringerem Porenvolumen. *C. A. Neufeld.*

Tixier: Biochemische Reinigung des Wassers. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 297—300.

Verf. schlägt vor, an Stelle des von anderer Seite empfohlenen Kalium- und Calciumpermanganats ein Gemenge von Aluminium- und Baryumpermanganat zur sogen. biochemischen Wasserreinigung zu verwenden. Die Zersetzung würde nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

bei gypsarmen Wässern:

$$Al_2 (Mn_2 O_8)_3 = Al_2 O_3 + 3 Mn_2 O_3 + O_{12};$$

bei gypshaltigen Wässern:

$$Ca SO_4 + Ba Mn_2 O_8 = Ba SO_4 + Ca Mn_2 O_8 \text{ und}$$

$$Ca Mn_2 O_8 + Al_2 (Mn_2 O_8)_3 = Ca O.Al_2 O_3 + 4 Mn_2 O_3 + O_{16}.$$

Die Anwendung des Aluminiumpermanganats bietet den Vortheil, dass infolge der leichteren Zersetzlichkeit dieses Salzes die Reaktion sich schnell und glatt vollzieht und schon in der Kälte vor sich geht, wodurch die die Frische des Wassers beeinträchtigende Erwärmung vermieden wird. Die anzuwendende Lösung von Aluminium- und Baryumpermanganat wiegt 35° Bé und enthält im Liter 290 g $H_2 Mn_2 O_8$, an Baryum und Aluminium in einem solchen Verhältnisse gebunden, dass im trockenen Salze 7% $Al_2 O_3$ vorhanden sind. Die Lösung wird mit destillirtem Wasser zehnfach verdünnt. Nach vollendeter Reaktion filtrirt man durch ein Kohlefilter. Selbst sehr stark verunreinigte Abwässer waren nach der Behandlung entfärbt und sterilisirt, und nach 24-stündigem Stehen derselben gab ein Tropfen der obigen Lösung noch eine Rosafärbung, die einen Tag lang anhielt. Für gypsarme Wasser genügt die Verwendung einer Lösung, welche nur eine sehr geringe Menge von Baryumpermanganat enthält. *C. A. Neufeld.*

M. Hönig: Ueber das Proskowetz'sche Verfahren zur Reinigung der Zuckerfabriksabwässer. — Zeitschr. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 1899, 1021—1035.

Alle bisherigen Untersuchungen über die Wirkungsweise des Proskowetz'schen Verfahrens hatten den Mangel, dass sie ihre Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen von einer oder 2 Probeentnahmen während der Campagne ableiteten. Verf. hat die Proskowetz'sche Reinigungsanlage in Sokolnitz während einer ganzen Campagne beobachtet und verschiedene Phasen des Reinigungsprocesses kontrollirt. Seine Resultate stimmten mit den von Proskauer und Rosnowski (diese Zeitschrift 1899, **2**, 608) mitgetheilten überein. In den Absitz- und Klärbassins findet nur eine weitgehende mechanische Klärung, dagegen gar keine chemische Reinigung statt. Eine solche beginnt erst beim Passiren des ersten (oberen) Rieselfeldes und besteht im Wesentlichen in einem Zersetzungsvorgange, wie er durch die Fäulniss organischer Stoffe bedingt wird. (Geruch nach Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefeleisen u. s. w.) Dieser Fäulnissprocess und der damit verbundene Zersetzungsvorgang setzt sich beim Durchgang durch das zweite (untere) Rieselfeld fort, es gelangen dabei ca. 70% des organischen Stickstoffs zur Zerstörung, und fast der gesammte bei der Fäulniss gebildete Ammoniakstickstoff wird durch die Absorptionsthätigkeit des Bodens zurückgehalten. Mit dem Verlassen des zweiten Rieselfeldes hat die Zerstörung der stickstoffhaltigen organischen Substanzen ihr Ende erreicht, da in der Regel eine weitere Abnahme des organischen Stickstoffs nicht mehr nachweisbar ist. Durch die nachträgliche Behandlung der Drainwässer mit Kalkmilch wird eine erhebliche Verminderung des organischen Kohlenstoffs, welcher nicht in Form von flüchtigen Fettsäuren vorhanden ist, bewirkt. In den gereinigten Abwässern findet sich der organische Kohlenstoff fast nur noch in Form der Kalksalze von flüchtig[illegible]ren, und von dem in den ursprünglichen Abwässern enthaltenen org[illegible]kohlenstoff erscheinen durchschnittlich 72,7% vernichtet. Mit R[illegible]skowetz auf die letzte Phase seines Reinigungsverfahrens ein [illegible]ie bedeutet in der That eine sehr wesentliche und werthvolle Er[illegible]g von Abwässern mittelst der Berieselung.



Das Endergebniss des Proskowetz'schen Reinigungsverfahrens kann demnach dahin zusammengefasst werden, dass 70—75% der gesammten organischen Substanz, sowie speciell der stickstoffhaltigen, fäulnissfähigen zur Zerstörung gelangen, und dass Abwässer erhalten werden, die im Wesentlichen die Reste der organischen Substanz in Form von fettsauren Salzen enthalten, die einer weiteren Zersetzung durch Fäulniss nicht mehr unterworfen werden können und die auch, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, tage- und selbst wochenlang an der Luft aufbewahrt werden können, ohne in stinkende Fäulniss zu gerathen. Eine Anreicherung dieser als Restprodukte bei dem Reinigungsvorgange zu betrachtenden fettsauren Salze bei dem kontinuirlichen Kreislauf, den sie in Sokolnitz während der ganzen Campagne durchzumachen haben, ist, wie aus den Tabellen hervorgeht, nicht festzustellen. Erst in der 10. und 11. Betriebswoche stellte sich ein deutlich wahrnehmbares Anwachsen der gelösten organischen Substanz ein, welches sich aber durch zeitweise Störungen in der Wirkungsfähigkeit des oberen Rieselfeldes erklären liess. Nach der Abnahme des Sauerstoffverbrauches berechnet sich der Reinigungseffekt im Durchschnitt zu 97,3%, wobei aber darauf hingewiesen wird, dass diesem Faktor als Anhaltspunkt für die Menge gelöster organischer Substanz nur ein relativer Werth beizumessen ist. — Der normale Verlauf des Reinigungsvorganges wird zum nicht geringen Theil von der Alkalinität der Abwässer vor der Berieselung beeinflusst. Es empfiehlt sich daher, den Kalkzusatz zu den zu reinigenden Abwässern so weit zu beschränken, als er zur Herbeiführung einer beschleunigten Sedimentirung in den Klärbassins unbedingt nothwendig erscheint. Nach den in Sokolnitz gemachten Beobachtungen dürfte für diesen Zweck eine Alkalinität von 60 mg Kalk pro 1 Liter in den aus den Klärbassins abfliessenden Wässern vollständig ausreichen. Untersuchungen über die Frage, ob eine nachweisbare Beeinflussung der Abwässer durch zuströmendes Grundwasser stattfinde, ergaben mit ziemlicher Sicherheit, dass dies nicht der Fall sei.

Aus den ganzen Untersuchungen des Verf. geht hervor, dass dieses Verfahren zweifellos Resultate liefert, die bisher durch kein anderes erzielt werden konnten. Das Verfahren steht in Sokolnitz nunmehr durch 6 Campagnen in Anwendung, ohne irgendwelche dauernde Benachtheiligung der zur Berieselung verwendeten Bodenfläche oder deren Umgebung herbeizuführen. Da bekanntlich nur ein kleiner Theil der Abwässer einer Zuckerfabrik (Schnitzelpresse, Diffusion, Knochenkohlenwäsche und dgl.) einer so weitgehenden Reinigung unterzogen zu werden braucht, während alle übrigen durch möglichst gutes Sedimentirenlassen genügend weit gereinigt werden, so kann die Einführung dieses Reinigungsverfahrens wohl nur in den seltensten Fällen auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen. In Sokolnitz werden von den rund 6000 cbm Gesammtwasser täglich 600 cbm nach dem Proskowetz'schen Verfahren gereinigt, hierbei beträgt die ungewöhnlich reich bemessene Rieselfläche 3,75 ha. Zu berücksichtigen ist weiters auch der Umstand, dass hier infolge der eigenartigen Verhältnisse das gereinigte Wasser während der ganzen Campagne immer wieder in den Betrieb zurückgenommen werden muss; überall dort, wo derart ungünstige Verhältnisse nicht obwalten, vereinfacht und erleichtert sich die der Reinigungsanlage zugewiesene Arbeitsleistung nicht unwesentlich. *C. A. Neufeld.*

Seelos: Neue Versuche über die Unschädlichmachung von Stärkefabrikabwässern. — Zeitschr. f. Hyg. 1899, **31**, 469—496.

Das Bestreben des Verf. war, für die Kartoffelstärkefabriken ein Verfahren zu

ermitteln, das neben vollkommener Unschädlichmachung der Abwässer auch den Anforderungen bezüglich der Rentabilität genügt. Zunächst stellte Verf. fest, dass weder eine Oxydirbarkeitsprüfung, noch eine Rückstandsbestimmung sich zur richtigen Beurtheilung des Reinigungsverfahrens von Stärkeabwässern eignet. Nur eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist zu diesem Zwecke sehr werthvoll, weil sie auch bei sehr geringem Stickstoffgehalte zuverlässige Resultate giebt. Je reicher ein Kartoffelstärkeabwasser an gelösten organischen Stoffen ist, um so mehr schäumt es beim Schütteln. Für die Reinigung kommen nur chemische Fällungsmittel in Betracht; durch diese werden nicht nur suspendirte, sondern auch ein grosser Teil der gelösten organischen Stoffe beseitigt. Durch geeignete Zusammenstellung solcher Fällungsmittel, wie Magnesiumsulfat, Eisenchlorid und Eisensulfat, zu ungefähr 0,01% und darauf folgenden Zusatz von Kalkhydrat bis zur Alkalescenz ist es möglich, in Stärkeabwässern von nicht zu starker Koncentration nicht nur alle suspendirten, sondern auch mindestens 50% der gelösten organischen Stoffe zur Ausscheidung zu bringen. Auch das Röckner-Rothe'sche Patentmittel scheint für Stärkefabrikabwässer ein geeignetes Reinigungsmittel zu sein. Durch Aëriren dieser Abwässer wird im Allgemeinen der Reinigungseffekt nur unbedeutend erhöht. Dagegen ist ein in Zersetzung begriffenes Abwasser der chemischen Reinigung bedeutend zugänglicher, als ein frisch bereitetes. Es empfiehlt sich daher, die frisch aus der Fabrik kommenden Stärkeabwässer mit einem Zusatz von zersetztem alten Abwasser zu inficiren und einige Stunden stehen zu lassen. Es würde dann die Reinigung mit chemischen Fällungsmitteln sehr viel leichter und vollständiger vor sich gehen und bedeutend geringere Kosten verursachen. Im Allgemeinen belaufen sich die Kosten für die chemische Reinigung der Kartoffelstärkeabwässer pro Kubikmeter auf etwa 7 Pfennige, es ist indessen nach Ansicht des Verf. möglich, diese Kosten nach dem oben besprochenen Verfahren auf etwa die Hälfte zu reduciren — also auf 3,5 Pfennige pro Kubikmeter. *C. A. Neufeld.*

E. Malvoz, E. Prost und **P. van Pée:** Chemische und bakteriologische Studie über das Wasser der Vesdre. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 366—387.

Unter den Ergebnissen dieser Arbeit ist eins besonders bemerkenswerth, nämlich, dass die Vesdre auf ihrem Laufe durch das industriereiche und dicht bevölkerte Gebiet von Verviers bis Lüttich durch Alkalien, Säuren, Abwässer von Färbereien u. s. w. dermassen hochgradig verunreinigt wird, dass Typhusbacillen in diesem Wasser nicht lebensfähig sind und in demselben zu Grunde gehen. Vor kurzer Zeit grassirte in Verviers eine heftige Typhusepidemie, wobei die Exkremente einiger hundert Typhuskranker in die Kanäle und von da in die Vesdre gelangten, ohne irgendwie genügend desinficirt zu sein, und doch wurde in dem Flussgebiete der Vesdre von Verviers bis Lüttich kein Typhusfall beobachtet, der auf das Wasser dieses Flusses zurückzuführen gewesen wäre, wobei zu beachten ist, dass nicht nur der Genuss eines inficirten Wassers, sondern auch seine Verwendung zum Waschen etc., sowie die Möglichkeit eines Eindringens von inficirtem Flusswasser in nahegelegene Brunnen Typhusfälle hervorzurufen vermögen. *C. A. Neufeld.*

Georg Frank: Das Wasser der Spree innerhalb der Stadt Berlin im Jahre 1886 und 1896 in bakteriologischer und chemischer Beziehung. — Zeitschr. Hyg. 1899, **32**, 187—204.

Patente.

Paul Degener in Braunschweig: Verfahren zur Entfernung von Chlor oder Chlorkalk aus Abwässern. D.R.P. 107 232 vom 27. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 156.

Abwässer, welche mit Chlor oder Chlorkalk desinficirt worden sind, werden dadurch von dem überschüssigen Chlor bezw. Chlorkalk befreit, dass man dieselben durch Schichten von Braunkohle oder Torf filtriren lässt.

Riensch & Co., Gesellschaft für Abwasserreinigung und Rückstandsverwerthung mit beschränkter Haftung in Uerdingen a. Rh.: Rechen mit Reinigungsvorrichtung. D.R.P. 107 874 vom 31. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 267.

Die Reinigungsvorrichtung hat den Zweck aus den Auffangrechen für Abwässerkanäle die von diesen festgehaltenen Fremdkörper zu entfernen. Auf einer über dem Kanal befindlichen Welle rotiren mit Bürsten oder Kämmen versehene, durch Federwirkung ein- und ausziehbare Arme, an welchen Leitrollen angeordnet sind. Mit letzteren laufen die Arme bei ihrer Kreisbewegung auf Führungsschienen auf, durch deren Wirkung die Kammarme derartig verkürzt werden, dass deren Zähne frei durch die schräg im Kanal liegenden, harfenartig gespannten Rechendrähte hindurchgehen und das verunreinigende Material mitnehmen, welch' letzteres durch eine geeignete Vorrichtung nach einer Transportschnecke befördert wird.

Firma M. M. Rotten in Berlin: Verfahren zur Reinigung von Wasser. D.RP. 107 984 vom 16. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 270.

Zur Reinigung von Abwässern sollen diese gleichzeitig mit Eisen bezw. dessen Verbindungen und Ozon behandelt werden, wodurch gegenüber der bekannten Behandlung mit diesen Stoffen allein, ein bedeutender Reinigungseffekt sowohl bezüglich der organischen Substanz wie auch der Bakterien erzielt wird. Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass Eisen oder dessen Verbindungen mit dem zu reinigenden Wasser in geeigneten Trommeln gemischt werden, in welchen diese Mischung gleichzeitig der Einwirkung des Ozons ausgesetzt wird. *A. Oelker.*

Luft.

Emil Ennen: Ueber den Wassergehalt der Luft in bewohnten Räumen. — Inaugural-Diss. Freiburg i. B. 1898; Hyg. Rundsch. 1899, **9**, 1175.

Schwankungen der Luftfeuchtigkeit werden nach den Ermittelungen Rubner's vom Menschen leicht ertragen. Dagegen kann eine stärkere Austrocknung der Luft unter Umständen nicht unbedenkliche Beschwerden hervorrufen. Der Verf. stellte fest, dass die Mittel, mit denen man bisher diesem Uebelstande abzuhelfen suchte, besonders das Aufstellen von Wasserbehältern, unzureichend sind, eine nennenswerthe Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit herbeizuführen. Von bedeutend besserer Wirkung erwies sich der Büssing'sche selbstthätige Zimmer-Luftbefeuchter, doch wird bei diesem Apparat der Wasserdampf in der Zimmerluft nicht allgemein vertheilt. Mit Hilfe künstlicher Ventilation lässt sich die Luft am sichersten auf einem mittleren Grade von relativer Feuchtigkeit halten. *A. Hebebrand.*

S. N. Lebedeff: Zur Frage der Norm für die Beurtheilung der Luft in Wohnräumen mittelst Kaliumpermanganat. — Wratsch 1899, **20**, 725; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 258—259.

Beim Durchleiten von Luft aus leeren und besetzten Laboratorien durch eine Permanganatlösung von bestimmtem Gehalt betrug der Sauerstoffverbrauch auf 1 cbm

Luft 0,078 bezw. 1,075 mg. Die Luft aus Wohnungen von Fabrikarbeitern ergab auf 1 cbm 3,628 bezw. 8,625 mg Sauerstoffverbrauch. Die von Uffelmann aufgestellte Norm für Athmungsluft von 12 Vol. Sauerstoff auf 1 Million Vol. Luft ist nach Ansicht des Verf. um das zwei- bis dreifache zu verringern. *A. Hebebrand.*

M. Wintgen: Die Bestimmung des Formaldehydgehalts der Luft. — Hyg. Rundsch. 1899, **9**, 753—757.

Bei der Bestimmung des Formaldehydgehalts der Luft hatte sich Peerenboom (Hyg. Rundsch. 1898, 8, 769) der von Romijn (Zeitschr. anal. Chem. 1897, **36**, 18), angegebenen Jodmethode bedient. Bei analogen Versuchen hat der Verf. gefunden, dass diese Methode nur unter ganz bestimmten Bedingungen befriedigende Resultate giebt. Der Formaldehydgehalt der Luft wurde in der Weise festgestellt, dass durch mehrere mit $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung beschickte Pettenkofer'sche Röhren 10 l Luft aus dem desinficirten Zimmer in 20 Minuten hindurchgesaugt wurden. Aus der Differenz des Thiosulfatverbrauchs zwischen einem direkt zurücktitrirten aliquoten Theil der angewendeten Jodlösung und einem ebenso grossen alkalisch gemachten und nach $^1/_4$-stündiger Einwirkung wieder angesäuerten Theile jeder einzelnen Röhre wurde dann der Formaldehydgehalt berechnet. Eine Nachprüfung der Romijnschen Methode ergab nun, dass die Koncentration der Jodlösung und der Zusatz von Alkali von entscheidendem Einfluss auf die Genauigkeit der Methode sind. Auf Grund der Ergebnisse seiner Versuche spricht sich der Verf. für die Verwendung von $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung und eines starken Ueberschusses von Alkali aus, unter welchen Bedingungen eine Pettenkofer'sche Röhre oder Drechsel'sche Waschflasche zur Bindung des Formaldehyds genügte. Da etwas Jod aus den Absorptionsgefässen durch den Luftstrom fortgeführt wird, so ist eine Waschflasche mit Thiosulfatlösung an die Absorptionsflasche anzuschliessen.

Auf eine Erwiderung von Peerenboom auf die vorstehende Veröffentlichung (Hyg. Rundsch. 1899, **9**, 757—759), sowie auf ein Nachwort Wintgen's (Hyg. Rundsch. 1899, **9**, 1173—1174) sei verwiesen. *A. Hebebrand.*

Gebrauchsgegenstände.

Aetherische Oele.

C. Hartwich: Ueber die refraktometrische Untersuchung ätherischer Oele. — Apoth.-Ztg. 1899, **14**, 584—587.

Entgegen der Ansicht von E. Gildemeister und F. Hofmann, die in ihrem Werke „Die ätherischen Oele" der Bestimmung des Brechungsvermögens der ätherischen Oele keinen besonderen Werth beilegen, glaubt Verf. auf Grund zahlreicher, mit Hilfe eines Pulfrich'schen Refraktometers ausgeführter Bestimmungen, dass dieser Prüfungsmethode da, wo ein geeignetes Instrument zur Verfügung steht, die gleiche Aufmerksamkeit zuzuwenden sei, wie der Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Drehungsvermögens. An Stelle des Pulfrich'schen ist auch das Abbé'sche Refraktometer verwendbar, das die Bestimmung des Brechungsexponenten von 1,3—1,7 gestattet. Verf. stellte folgende Zahlen fest:

Oleum Cassiae I	1,60307	Oleum Anisi russicum II	1,55634
- - II	1,60068	- Amygdal. aether., älteres Muster	1,54834
- - altes Muster	1,57478	- Foeniculi macedonicum 1897	1,54811
- Anisi russicum I	1,55367	- - aus Lützener Frucht 1898	1,53353

Oleum Foeniculi aus Fenchelspreu 1899	1,53431
- - älteres Muster	1,53013
- - - -	1,53176
- Gaultheriae	1,537437
- - rectif.	1,537102
- Caryophylli I	1,53211
- - II	1,534745
- Sassafras naturell	1,52564
- - rectif.	1,528755
- Pimentae acris. (Bayöl)	1,526754
- Calami japonicum	1,51790
- Santalinum westind.	1,511652
- - ostindic.	1,507975
- Myrrhae	1,5166
Oel der Bisabol-Myrrha	1,4863
Oleum ligni Cedri	1,505384
- balsami Copaivae	1,500804
- balsami Gurjunici	1,501368
- Cubebar., selbst destillirt	1,500616
- - älteres Muster I	1,497947
- - - - II	1,498632
- Piperis Lowong (?)	1,497786
- Zingiberis	1,491984
- Carvi holland.	1,49102
- - altes Muster	1,49955
Carvol	1,49958
Oleum Cumini	1,49741
- Thymi	1,48736
- Elemi	1,482632
- Angelicae	1,4893
Erigeront. canadens.	1,48977
- Andropogonis citrati	1,488141
- - Nardi frisch I	1,479512
- - - - II	1,47815
- - - älteres Muster	4,76571
- Andropogonis Schoenanthi	1,469844
- Terebinthinae american.	1,47283
- - gallic.	1,46633
- - germanic.	1,47234
Oleum Terebinthinae altes Muster	1,47176
- Pini Pumilionis	1,478826
- baccar. Juniperi	1,471563
- Myrthi	1,472447
- Camphorae I von Gehe & Co.	1,471288
- - II	1,471585
- - III	1,470796
- - IV	1,568588
- Rosmarini	1,47165
- Macidis	1,479316
- Geranii africanum	1,47255
- Citri I frisch	1,470799
- - II	1,476767
- - III	1,476571
- - altes Muster	1,49881
- Bergamottae I frisch	1,46238
- - II	1,46998
- Aurant. dulc. frisch (Portugalöl)	1,47127
Mandarinenöl frisch	1,473926
Oleum flor. Aurantii	1,469102
- Eucalypti odorati	1,461656
- Lavendul. I	1,46522
- - II	1,472151
- - altes Muster	1,47047
- Spicae	1,46731
- Cajeputi crudum	1,46633
- Menthae Mitcham I	1,460460
- - - II	1,461352
- - saxonic. I	1,465220
- - - II	1,467813
- - american. I	1,461765
- - - II	1,467013
- - japonic. I	1,459555
- - - II	1,460055
- - - altes Muster	1,493315
- Rosarum germanic.	1,468712
- - bulgaric.	1,456420
- - Handelswaare	1,461908

Verf. stellte weiter fest, dass mit zunehmenden Alter eines Wacholderbeeröles die Brechung kontinuirlich abnahm, womit auch gleichzeitig eine Veränderung der Drehung Hand in Hand ging.

Zum Schluss giebt Verf. eine Zusammenstellung der Brechungsexponenten von Stoffen, die häufig zur Verfälschung ätherischer Oele benutzt werden, sowie die von einer Reihe absichtlich verfälschter Oele, z. B.

Alkohol	1,366753
Petroleum	1,44235
Oleum Paraffini	1,47166
- Terebinthinae american.	1,47283
- - gallic.	1,46633
Oleum Terebinthinae germanic.	1,47234
- balsami Copaivae	1,500804
- - Gurjuni	1,501368
- ligni Cedri	1,505384
- Sassafras nat.	1,52564

Oleum Sassafras rect.	1,52875	Oleum Lavandulae mit 10% Ol. Spicae	1,46334
Phenol 90%	1,53936	- - - 20% - -	1,46413
Oleum Lavandulae gall.	1,46523	- -	1,46245
- - - mit 5% Alkohol	1,45537	- - mit 10% Ol. Cedri	1,46722
Oleum Lavandulae gall. mit 10% Alkohol	1,45367	- Sassafras	1,52564
Oleum Lavandulae gall. mit 20% Alkohol	1,44787	- - mit 10% Ol. Camphorae	1,51837
Oleum Lavandulae	1,46245	- - - 20% - -	1,51422
		- - - 30% - -	1,50754
		- - - 40% - -	1,50233
		- - - 50% - -	1,49819

C. Mai.

M. Duyk: Ueber die Löslichkeit der ätherischen Oele und ihrer Bestandtheile in wässeriger Natriumsalicylatlösung. — Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1899, 37, 378—381, 390—394 und 403—407.

Wässerige Natriumsalicylatlösung 1:1 (spec. Gew. 1,24) löst mit Leichtigkeit eine grosse Zahl der freien Terpenalkohole, Aldehyde, Ketone und Phenole; die erhaltene Lösung ist klar, trübt sich aber beim Zusatz von Wasser, und zwar bedarf jeder Körper hierzu einer bestimmten Wassermenge. Man löst 1 ccm der Substanz in 4 ccm obiger Natriumsalicylatlösung und setzt tropfenweise unter beständigem Schütteln so lange Wasser zu, bis eine eben bleibende Trübung entsteht; es sind hierzu für Eugenol 3,5, Geraniol und Benzaldehyd 2,5, Carvol 2,0, Citral 1,7, Cineol und Zimmtaldehyd 1,5 und für Citronellon 0,5 ccm Wasser erforderlich. Die Terpenkohlenwasserstoffe und Ester sind dagegen in Natriumsalicylatlösung unlöslich.

Sehr leicht löslich sind:

Alkohole: Rhodinol, Geraniol, Rechts- und Linkslinalool, Citronellol, Borneol und Menthol.

Aldehyde: Benz-, Salicyl-, Anis-, Zimmtaldehyd, Citral, Citronellal, Vanillin, Heliotropin.

Ketone: Karvon, Pulegon, Menthon, Thuyon, ferner Kampher und Cineol.

Phenole: Eugenol, Thymol, Karvakrol.

Wenig löslich oder unlöslich sind:

Santalol, Anethol, Safrol, Apiol und die Ester von Borneol, Geraniol, Linalool und Menthol.

Schüttelt man das betreffende ätherische Oel mit einer genügenden Menge des Lösungsmittels kräftig durch und überlässt das Gemisch der Ruhe, so bilden sich wenn das Oel ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen besteht, bald zwei Schichten, deren obere den unveränderten Kohlenwasserstoff darstellt; besteht das Oel aus einem sauerstoffhaltigen Körper in freiem Zustande, so erhält man eine klare Flüssigkeit. Bei einem Oele, das aus Gemischen dieser Körper besteht, enthält die wässerige Schicht alle unverbundenen sauerstoffhaltigen Substanzen, während sich die Kohlenwasserstoffe und Ester davon trennen. Bei Pfefferminzöl z. B. gehen freies Menthol und Menthon in die Salicylatlösung, während die Ester von Menthol und Menthen unlöslich zurückbleiben. Enthält ein Oel nur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe und andere unlösliche Bestandtheile, so können diese in Lösung gehen, was auf die lösende Wirkung der sauerstoffhaltigen Körper auf diese Substanzen zurückzuführen ist; letztere scheiden sich aber auf Zusatz weiterer Mengen Natriumsalicylatlösung wieder aus. Schüttelt man z. B. gleiche Theile von dieser und Nelkenöl, das sehr reich an Eugenol und arm an Sesquiterpen ist, so erhält man zunächst eine klare Lösung. Setzt man

aber mehr Salicylatlösung zu, so wird der Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt und schwimmt oben auf.

Um die in Esterform vorhandenen Alkohole auszuziehen, muss der Behandlung mit Salicylatlösung eine Verseifung vorausgehen. Zur Trennung der Bestandtheile des Pfefferminzöles schüttelt man z. B. zuerst mit Salicylatlösung aus und erhält dabei alles freie Menthol und etwas Menthon. Darauf wird der Rückstand durch zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift und so das in Esterform vorhandene Menthol erhalten.

Auf diese Weise lässt sich also leicht eine Bestimmung des Gehaltes der ätherischen Oele an Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Phenolen ermöglichen; beeinflusst werden die Ergebnisse indessen dadurch, dass die Koncentration der Salicylatlösung und die Zusammensetzung des betreffenden Oeles in einem gewissen Zusammenhange stehen müssen. Ein Oel, das reich ist an löslichen Körpern, erfordert eine verhältnissmässig verdünnte Lösung, während bei einem Oele, das nur wenig sauerstoffhaltige Substanzen neben grossen Mengen Kohlenwasserstoff enthält, eine sehr koncentrirte Lösung verwendet werden muss. Um die annähernde Zusammensetzung eines ätherischen Oeles zu erfahren, bringt man 1 ccm davon in eine lange, enge, in $^1/_{20}$ ccm getheilte Röhre, die sich nach oben erweitert und unten einen Hahn besitzt, mit 4 ccm mehr oder weniger verdünnter Salicylatlösung zusammen, schüttelt kräftig, lässt nach dem Absitzen die wässerige Schicht ab und wiederholt das Ausschütteln mit der gleichen Menge. Durch Ablesen des Volumens des rückständigen Oeles erfährt man den Gehalt an sauerstoffhaltigen Antheilen. Zuweilen bedarf es längerer Zeit, bis sich die Oelschicht völlig getrennt hat, und manchmal kommt es zur Ausscheidung von Krystallen, wodurch gelindes Erwärmen nothwendig wird. Dieser Versuch giebt Aufschluss über die Natur des Oeles und über das etwaige Vorhandensein fremder Zusätze.

Verf. hat eine grosse Zahl ätherischer Oele nach diesem Verfahren untersucht und folgendes Verhalten festgestellt:

Bittermandelöl löst sich vollständig in vier Raumtheilen der mit zwei Theilen Wasser verdünnten Salicylatlösung; die geringste Menge fremder Zusätze, wie Terpentinöl oder Nitrobenzol, würden ungelöst bleiben.

Absinthöl: Die Lösung entzieht ihm leicht das Thuyon; der unlösliche Rückstand beträgt höchstens 60 % des Oeles.

Anisöl ist fast unlöslich, da es zum grössten Theil aus Anethol, neben geringen Mengen Terpen besteht. In Lösung geht anscheinend nur etwas Anisaldehyd.

Sternanisöl verhält sich ebenso.

Bergamottöl enthält einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ Linalool, der sowohl frei, wie als Essigsäureester in Begleitung von Limonen und Dipenten darin enthalten ist. Wahrscheinlich ist auch Bergapten vorhanden. Zuerst wird das freie Linalool mit 4 Raumtheilen Salicylatlösung ausgezogen und die Volumverminderung festgestellt. Dann verseift man eine neue Portion mit alkoholischer Kalilauge und behandelt das ausgewaschene und getrocknete Verseifungsprodukt mit dem Lösungsmittel, das jetzt den Gesammtgehalt an Linalool aufnimmt; die Differenz der ersten und zweiten Bestimmung ergiebt die in Esterform vorhandene Linaloolmenge. Verf. fand 12 % freies und 35 % Gesammtlinalool, also 23 % als Acetat vorhandenes Linalool.

Kajeputöl enthält Cineol oder Eukalyptol; von der Salicylatlösung werden 63 % aufgenommen.

Ceylonzimmtöl besteht fast ganz aus Zimmtaldehyd und ist fast vollständig in Salicylat löslich. Beim Behandeln mit vier Raumtheilen der mit der ein und einhalbfachen Wassermenge verdünnten Lösung wird es nur theilweise aufgenommen; der Gehalt an solchen obenauf schwimmenden Stoffen soll höchstens 10 % betragen.

Chinesisches Zimmtöl enthält bis 95 % Zimmtaldehyd; die in der verdünnten Flüssigkeit unlöslichen Bestandtheile, Kohlenwasserstoffe, Cinnamylacetat sollen 25 % nicht übersteigen.

Kümmelöl ist ein Gemisch von Limonen und Karvon, im Handel unter der Bezeichnung Karvol bekannt; daneben enthält es einen optisch wenig aktiven Harzkörper. Gutes Kümmelöl soll mindestens 40 % Karvon an die mit der Hälfte Wasser verdünnte Salicylatlösung abgeben. Der Rückstand besitzt die Konstanten des Limonens.

Cedernöl, das aus Kohlenwasserstoffen, wie Cedren, Cadinen besteht, ist unlöslich; da es oft zur Verfälschung anderer Oele benutzt wird, kann es hierbei leicht erkannt werden.

Citronenöl besteht aus Kohlenwasserstoffen, wie Limonen und Aldehyden, wie Citral und Citronellal, deren Menge selten 8 % übersteigt. Zweimaliges Ausschütteln genügt zum Ausziehen der löslichen Bestandtheile, die 4,4 % betragen.

Eukalyptusöl enthält wechselnde Mengen Cimol.

Fenchelöl ist fast unlöslich.

Geraniumöl verdankt seinen Geruch dem Geraniol und Citronellol, die sowohl frei, als in Form der Ester von Tiglin-, Kapron-, Baldrian- und Essigsäure darin enthalten sind und deren Trennung durch Salicylatlösung nur unvollständig gelingt.

Nelkenöl besteht der Hauptsache nach aus Eugenol neben geringen Mengen Karyophyllen, einem Sesquiterpen. In koncentrirter Salicylat lösung löstes sich leicht; bei der Behandlung mit 4 Raumtheilen Salicylatlösung und 1,5 Raumtheilen Wasser giebt es alles Eugenol ab, wovon mindestens 90 % vorhanden sein sollen, während Karyophyllen ungelöst zurückbleibt.

Kirschlorbeeröl besitzt die gleiche Zusammensetzung wie Bittermandelöl und löst sich wie dieses völlig in verdünnter Salicylatlösung.

Lemongrasöl enthält viel Citral neben Geraniol und Methylheptenon. Bei der Behandlung mit 4 Raumtheilen Salicylatlösung und 1,5 Raumtheilen Wasser gehen 91 % fast reines Citral in Lösung.

Pfefferminzöl giebt an die verdünnte Salicylatlösung direkt 57 % sauerstoffhaltige Körper ab, nach der Verseifung weitere 19 %. Der unlösliche Rückstand beträgt 22 %; er besteht aus Kohlenwasserstoffen und unbekannten Körpern. Die Mentholbestimmung im löslichen und unlöslichen Theil des Oeles wird durch Acetyliren und Titriren mit Alkali ausgeführt.

Senföl ist unlöslich.

Rosmarinöl giebt an die Lösung 16 % eines Gemisches von Kampher und Borneol ab. Der unlösliche Theil besitzt eine Drehung von — 8,9°.

Rosenöl löst sich leicht in 4 Raumtheilen Salicylatlösung und 1 Theil Wasser. Es besteht fast ganz aus Geraniol und ist arm an Estern. Wenn es mit paraffinartigen Körpern verfälscht ist, löst es sich nur unvollständig.

Santelöl enthält nur Spuren löslicher Stoffe; es besteht fast ganz aus Santalol, einem Sesquiterpenalkohol.

Terpentinöl wird in reinem Zustande nicht gelöst; wenn es verharzt ist, giebt

es aldehydartige Körper ab. Es lässt sich daher leicht in allen löslichen Oelen, denen es zugesetzt ist, nachweisen.

Thymianöl giebt an Salicylatlösung das Thymol und Karvakrol ab, im Rückstand bleiben Kohlenwasserstoffe. *C. Mai.*

Wender: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Gehaltes an aetherischen Oelen in Lösungen und Drogen. — Pharm. Post 1900, **33**, 70.

Verf. beschreibt seine neue Methode zur Bestimmung der ätherische Oele, über welche Verf. und G. Gregor in dieser Zeitschrift 1900, **3**, 449 in ihrer Arbeit über die Untersuchung der Limonaden-Essenzen berichten.

Zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischen Oelen in Drogen werden diese mit Alkohol macerirt und im Dampfstrom abdestillirt; das Destillat wird dann wie eine alkoholische Lösung behandelt. *C. Mai.*

A. Soldaïni und E. Berté: Zur Untersuchung der ätherischen Oele der Hesperideen. — Boll. chim. farm. 1899, **38**, 537—544.

Für reines Citronen-, Bergamott- und Pomeranzen-Oel haben Verff. folgende Eigenschaften festgestellt:

Citronenöl. Specif. Gew. 0,854—0,860, Drehung im 100 mm Rohr 56—66°, Siedepunkt bei 750 mm 171—172°. Die Menge des Citrals soll nicht unter 6,5 % betragen. Werden 20 g Oel bei 20—30 mm Druck fraktionirt destillirt, so sollen die ersten 10 ccm des Destillates das gleiche Drehungsvermögen haben, wie das Oel selbst. Zusatz von Pomeranzenöl giebt sich durch Gelbfärbung zu erkennen, wenn ein Tropfen Oel mit 15—20 Tropfen bromhaltigen Chloroforms gemischt wird; ausserdem erzeugt Natriumbisulfitlösung einen gelben flockigen Niederschlag, während dieser bei reinem Oel farblos und krystallinisch ist.

Zur Bestimmung des Citralgehaltes werden 5 ccm des Oeles in einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette abgemessen und in ein Kölbchen gebracht, dessen Hals die gleiche Weite hat, wie die Bürette. An dem Kölbchen ist seitlich ein Rohr angesetzt, das rechtwinkelig nach aufwärts gebogen und oben mit einem Trichter versehen ist. Zu dem Oel giebt man 25 ccm Natriumbisulfitlösung, die überschüssiges Schwefeldioxyd enthält, in den Kolben, verbindet die umgedrehte Bürette durch ein Schlauchstück mit dem Kolbenhals, schüttelt durch, erwärmt 20 Minuten auf dem Wasserbade, schüttelt wieder und erwärmt nochmals 5 Minuten. Nach dem Erkalten wird durch das seitliche Rohr soviel Wasser eingegossen, dass das noch flüssig gebliebene Oel in die Bürette eintritt und dort gemessen werden kann. Die Differenz von den angewandten 5 ccm ergiebt den Citralgehalt.

Bergamottöl. Spec. Gew. 0,882—0,886; Drehung 8—20°. Werden 15 ccm Oel bei 20—30 mm Druck fraktionirt destillirt, so soll die Drehung der ersten 5 ccm zweieinhalbmal so hoch sein, als die des Oeles selbst, die folgenden 9,5 ccm sollen dagegen fast inactiv sein. Beim Verdampfen im Wasserbade soll das Oel 5—6 % Rückstand hinterlassen. Mit dem halben Raumtheil 90 %-igen Alkohols giebt das Oel eine klare Lösung, die sich bei weiterem Alkoholzusatz nicht trüben darf. Mit dem Schiff'schen Aldehydreagens entsteht erst nach einer halben Stunde eine schwache Färbung; eine rasch und stark auftretende Reaktion würde das Vorhandensein von Citronenöl andeuten.

Pomeranzenöl. Specif. Gew. 0,847—0,853; Drehung 96—98°; Siedepunt 173—

174°. Bei der fraktionirten Destillation im Vakuum soll die Drehung des ersten Destillates 1—3° höher, wie die des Oeles selbst sein. Mit dem Schiff'schen Aldehydreagens entsteht keine Färbung. *C. Mai.*

J. Walther: Beitrag zur Werthbestimmung des Citronenöles. — Pharm. Centralhalle 1899, **40**, 621—625.

Der Werth des Citronenöles wird hauptsächlich durch seinen Gehalt an Citral und Citronellal bedingt, zwei Aldehyden, die nach Angaben früherer Autoren zu 7 bis 8% im normalen Oele enthalten sein sollen. Da die bisher zur Bestimmung dieser Körper benutzten Verfahren nicht befriedigten, schlägt Verf. vor, diese Aldehyde durch Ueberführung in Oxime mit Hydroxylamin zu bestimmen. 10 bis 12 g einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in 80%-igem Alkohol 1 : 20 wird mit etwa 10 g Citronenöl und aldehydfreiem, absolutem Alkohol bis zur klaren Mischung versetzt und nach Zugabe von 0,5 bis 1 g Natriumbikarbonat in einem Kolben von ca. 150 ccm Inhalt $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt in einen Messkolben von 250 ccm gebracht, Kolben und Kühler mit Wasser nachgespült, unter kräftigem Schütteln die wässerige Schicht auf 250 ccm gebracht und 25 ccm davon abpipettirt. Zum Zurücktitriren des unverbrauchten Hydroxylamins wird ein Tropfen Methylorange und darauf verdünnte Salzsäure aus einer Bürette bis zu eben eintretender Rosafärbung zugegeben. Weiterhin wird mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge die Rosafärbung zurücktitrirt, Phenolphtaleïn zugesetzt und auf Rosafärbung des Phenolphtaleïns titrirt. Die nach dem Phenolphtaleïnzusatz verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge werden mit 10 multiplicirt und subtrahirt von der Anzahl ccm Lauge, die der in Arbeit genommenen Hydroxylaminlösung entsprechen. Die Differenz, multiplicirt mit 0,0152 bezw. 0,0154 ergiebt die gefundene Menge Aldehyd, berechnet auf Citral $C_{10}H_{16}O$, bezw. Citronellal $C_{10}H_{18}O$. Der Procentgehalt lässt sich berechnen nach der Gleichung $C = \frac{1{,}52 \cdot a}{g}$ oder $C = \frac{1{,}54 \cdot a}{g}$, wobei durch C der Procentgehalt an Citral oder Citronellal, durch a die verbrauchte Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, und durch g das Gewicht des in Arbeit genommenen Oeles ausgedrückt werden.

Die angeführten Beleganalysen zeigen befriedigende Befunde, auf Grund deren die Grenze des Aldehydgehaltes für normales Citronenöl zu 5% angenommen werden könnte, während z. B. Schimmel & Comp. hierfür 7 bis 8% angeben.

Da das Verfahren die Einhaltung bestimmter Kautelen, wie z. B. die Vermeidung jeden Salzsäureüberschusses bei der Neutralisation und dem Zurücktitriren des Hydroxylamins erfordert, hat Verf. die Arbeitsweise noch in folgender Weise abgeändert:

Nach erfolgter Ueberführung der Aldehyde in die Oxime wird das erkaltete Reaktionsprodukt wie oben auf ein bestimmtes Volum gebracht, die Oelschicht abpipettirt und die wässerige Lösung filtrirt. In 25 ccm des Filtrates wird 1 g Natriumbikarbonat gelöst, darauf $^1/_{10}$ N.-Jodlösung aus einer Bürette in starkem Strahl und unter Umschwenken des Becherglases zugefügt, bis deutlicher Jodüberschuss vorhanden ist; letzterer wird alsdann mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat zurücktitrirt. Die verbrauchten ccm $^1/_{10}$ N.-Jodlösung abzüglich der verbrauchten ccm Thiosulfat entsprechen je einem halben Molekül Hydroxylamin. *C. Mai.*

A. S. Mitchell: Aromatisches Citronenextrakt und seine Ersatzmittel. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 1132—1137.

Citronenextrakte sollen nach der Vorschrift der Verein. Staaten-Pharm. fir

„Spiritus Limonis“ fünfprocentige alkoholische Lösungen von Citronenöl sein, die nur mit dem Farbstoff der Citronenschalen gefärbt sind.

Prüfungen der von Krämern bezogenen Citronenextrakte ergaben Alkoholgehalte von 14 bis 94 Gewichtsprocent und Gehalte an Citronenöl von 0 bis 8 %. In einigen Fällen war das Aroma mit Citral und sogenanntem „löslichem Citronenöl“ hergestellt, manchmal auch mit Lemongrasöl oder Citronell-Aldehyd, öfter unter Zusatz von Muskatnuss-, Macis- oder Capsicum-Tinktur. Die billigeren Sorten enthielten so wenig Citronenöl, dass auf Zusatz von Wasser öfter gar keine Trübung entstand.

Verf. hat eine Reihe solcher Ersatzmittel für Citronenöl näher untersucht und ihre optischen Konstanten in einer Tabelle zusammengestellt.

Zur Bestimmung des Citronenölgehaltes benutzt er eine Flasche von etwa 80 ccm Inhalt, ähnlich den Babcock'schen Milchrahmflaschen mit zwei Hälsen, die Röhren tragen. Die längere Röhre, zum Füllen, tritt an der Seite ein und reicht fast zum Boden der Flasche; die kleinere Röhre, zum Messen des abgeschiedenen Oeles, ist 3 mm weit und 14 cm lang; sie fasst 1 ccm zwischen ihren Marken. Sie ist in 10 gleiche Theile getheilt und jedes Zehntel nochmals in Fünftel. Jeder der kleinsten Theilstriche zeigt $^2/_{10}$ % an, wenn 10 ccm des Extraktes angewendet werden. Letzteres pipettirt man in die Flasche, giebt 10 Tropfen concentrirte Salzsäure und 30 ccm warmes Wasser hinzu, und bringt in ein Wasserbad von 70° unter gelegentlichem Schütteln, bis das Oel abgeschieden ist, was gewöhnlich in 30 Minuten eintritt. Dann wird die Flasche durch das seitliche Rohr mit warmem Wasser gefüllt, worauf das Oel durch Centrifugiren in die graduirte Röhre getrieben und seine Menge abgelesen wird. Ein Theil des abgeschiedenen Oeles wird dann herauspipettirt und refraktometrisch untersucht.

Zur Bestimmung des Alkohols pipettirt man 25 ccm in eine Flasche von 100 bis 110 ccm Inhalt, setzt je zwei ccm concentrirte Aluminiumchlorid- und Natriumphosphatlösung hinzu, füllt mit Wasser zu 110 ccm auf und mischt gut durch. Von der durch ein trockenes Filter gegossenen Flüssigkeit werden 100 ccm mit 25 ccm Wasser versetzt und 100 ccm abdestillirt; im Destillat wird der Alkoholgehalt durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ermittelt.

Die Gegenwart von Methylalkohol lässt sich erkennen durch Vermischen von 10 ccm des Extraktes mit ebensoviel frischbereiteter einprocentiger Lösung von Nitroprussidnatrium und Zusatz von Ammoniak, wobei Holzgeist sich durch Eintreten einer Rothfärbung zu erkennen geben würde.

Das Färben des Extraktes geschieht nur selten mit Citronenschalen, sondern meist mit Anilinfarben; ihr Nachweis geschieht am besten durch Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser und Ausfärben auf Wolle.

Verf. giebt schliesslich eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von 9 Handelssorten des Citronenextraktes. *C. Mai.*

A. G. Vorderman: Verfälschung des Kajeputöles. — Rev. intern. fals. 1899, **12**, 146—147.

Das Kajeputöl stammt ausschliesslich von der Insel Borneo, hauptsächlich von der Küste der Bai von Kajeli und dem Nordabhang von Djikomorasa; die Stammpflanzen sind Melaleuca cajeputi Roxb. und Melaleuca leucodendron L., aus deren Blättern und kleinen Zweigen es von den Eingeborenen in primitiver Weise aus Kupferkesseln destillirt wird. Das Oel ist meist hellbraun, manchmal hellblau oder

röthlich. Das in den Handel kommende Oel ist selten rein, chinesische und arabische Grosshändler betreiben die Verfälschungen schon auf dem ersten Handelsplatze, in Macassar, wo das Oel hauptsächlich mit Petroleum vermischt wird; dieser Zusatz kann bis 47% betragen, ohne dass er durch den Geruch erkennbar wird. Um einen derartigen Petroleumzusatz zu erkennen, wird das Oel in einer halbgefüllten Flasche geschüttelt; bei reinem Oel verschwinden die entstehenden Luftblasen rasch an der Oberfläche, während sie einige Zeit bestehen bleiben, wenn das Oel Petroleum enthält.

Im Kleinhandel wird das Oel dann noch weiter verfälscht; H. Ottow und F. Eijken (Geneesk. Tijdschr. v. Nederl. Indie **30**, 645 und **32**, 635) haben als Fälschungsmittel Terpentin, fettes Oel, Petroleumbenzin, Alkohol, Kokosöl und Ricinusöl festgestellt. *C. Mai.*

C. Schreiber und **F. Zetsche:** Zur Prüfung von Terpentinöl auf einen Mineralölzusatz. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 686—687.

Für die zolltechnische Unterscheidung des sog. Patentterpentinöles vom echten Terpentinöl war bis zum Jahre 1897 die Prüfung mit rauchender Salzsäure oder mit Schwefelsäure vorgeschrieben; beide Säuren sollten auf echtes Terpentinöl sehr heftig, auf Patentterpentinöl dagegen fast gar nicht einwirken. Diese Methode, sowie die von Evers vorgeschlagene Anilinmethode haben sich nicht bewährt. Evers hat dann später die Bromabsorptionsmethode (Vergl. diese Zeitschr. 1899, **2**, 534 und 957) angegeben, die von den Verff. hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und der Verdünnung des Terpentinöles mit Alkohol nachgeprüft wurde. Aus den Versuchsergebnissen folgt, dass die Bromaufnahmefähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt und bei ungefähr 20° am grössten ist; es ist daher vortheilhaft, bei den Bestimmungen eine Temperatur von 20° einzuhalten. Bei den Versuchen wurde je 1 ccm Terpentinöl mit Alkohl auf 50 ccm verdünnt und dadurch eine bedeutende Erhöhung der Bromzahl erreicht. Ausserdem wurde die Wahrnehmung gemacht, dass die Werthe bei allmählichem Zusatze der Terpentinöllösung etwas niedriger ausfielen, als bei sofortigem Zusatze von ungefähr $^3/_4$ der erforderlichen Menge.

Es wurden eine Reihe verschiedener Oele nach dem modificirten Bromabsorptionsverfahren untersucht, sowie gleichzeitig ihr Verhalten bei der Anilinprobe und ihre Hübl'sche Jodzahl festgestellt; aus den Befunden geht hervor, dass die Bromzahl für reine Terpentinöle über 2 liegt. Patentterpentinöl und der Zusatz von solchem, bezw. von Mineralöl zu echtem Terpentinöl verräth sich sofort durch eine niedrigere Bromzahl, während die Anilinmethode in mehreren Fällen gänzlich versagte.

Die zolltechnische Bestimmung der Bromzahl ist in folgender Weise auszuführen: 1 ccm des zu prüfenden Terpentinöles wird mit 90—95%-igem Weingeist zu 50 ccm aufgefüllt; von der gut durchmischten Lösung werden 20 ccm in einem mit Glasstopfen versehenen Schüttelcylinder von 75 ccm Inhalt abpipettirt und 20 ccm einer Bromsalzlösung von genau 40 g Bromgehalt im Liter, sowie 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt. Die Mischung wird eine halbe Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn keine vollständige Entfärbung der Lösung und des Bromirungsproduktes eintritt, dann ist das Terpentinöl einer weiteren Untersuchung durch Sachverständige zuzuführen. Als Versuchstemperatur sind 20° einzuhalten; die Versuche sind stets bei vollem Tageslicht auszuführen. Die Bromsalzlösung wird erhalten durch Auflösen von 15 g Kaliumbromat und 50 g Kaliumbromid in Wasser und Auffüllen zu 1 l. Der Bromgehalt muss maassanalytisch festgestellt und die Lösung auf einen Gehalt von 40 bis

40,5 g im Liter gebracht werden. Zur Ausgleichung dieser Schwankung könnte noch ein Zusatz von weiteren 0,25 ccm = 5 Tropfen Terpentinöllösung nachgelassen werden, wodurch sich die Grenze der Bromzahlen zwischen 1,975—2,0 bewegen würde. Eine so geringe Abweichung vermag, wie die angeführten Versuche bestätigt haben, die Brauchbarkeit der Methode nicht zu beeinträchtigen. *C. Mai*

Geheimmittel.

De Bary: Zum Kapitel Kurpfuscherei. Dr. Weber's Alpenkräuterthee. — Journ. Pharm. Elsass-Lothr. 1899, **26**, 248—253.

Der von E. Weber in Radebeul-Dresden als Universalmittel vertriebene Thee besteht aus Flor. Acaciae, Fol. Althaeae, Sennae, Farfarae, Millefolii, Herb. Meliloti, Flor. Calendulae, Rad. Althaeae, Liquiritiae, Lign. Sassafras und Lign. Guajaci. Preis eines Kartons mit 100 g 1 M., Werth 10 Pfg.

Verf. knüpft daran beachtenswerthe Mittheilungen über Beurtheilung von Geheimmitteln im Allgemeinen. *C. Mai.*

Aufrecht: Untersuchungen neuerer Arzneimittel u. s. w. — Pharm. Ztg. 1900, **45**, 172—173.

Chielin, ein von A. Berliner in Berlin vertriebenes Mittel gegen Wunden, Finnen, Krebs, Lupus etc. ist eine vanilleartig riechende, hellgelbe, salbenartige Masse von stark alkalischer Reaktion. In 100 Theilen sind enthalten: Flüchtige Bestandtheile 52,08, nicht flüchtige organische Bestandtheile 36,38, davon in Aether löslich 4,16, Mineralbestandtheile 11,54. Die flüchtigen Bestandtheile bestehen hauptsächlich aus Wasser, neben geringen Mengen Alkohol. Die nichtflüchtigen organischen Stoffe bestanden in der Hauptsache aus Fettsäuren, Glycerin und geringen Mengen Benzoë, während die Asche 44,96% Zinkoxyd, 13,25% Magnesia und 25,82% Kieselsäure, neben wenig Natron, Kalk, Eisen, und Kohlensäure enthielt. Das Chielin würde herzustellen sein aus: 5 Zinkoxyd, 5 Talk, 30 Seifenpulver, 4 Wollfett, 5 Benzoëtinktur, 46 Wasser und 5 Glycerin.

Chielin in fester Form erwies sich als überfettete, stark alkalische Natronseife.

Djoeat aus dem Bauer'schen Institut für Diabetikerheilung in Dresden-Plauen besteht in der Hauptsache aus einer Abkochung von Sycigiumfrüchten, Leinsamen und anderen indifferenten Pflanzen, die Kochsalz und vermuthlich Diuretin gelöst enthält; Preis für 2 Flaschen 30 Mark.

Thermophore, eine in Gummibeuteln befindliche Masse, die an Stelle von Kataplasmen verwendet wird. Sie besteht im Wesentlichen aus Leim, essigsaurem Natron, Chlornatrium und schwefelsaurem Kalk. Ihre Wirkung beruht darauf, dass beim Eintauchen in heisses Wasser das essigsaure Salz schmilzt und beim langsamen Erstarren die Schmelzwärme langsam wieder abgiebt. *C. Mai.*

Antiepileptique Uten enthält in 400 g Flüssigkeit 48 g Bromkalium, sowie Spuren von Kalk, flüchtigem Oel und einem grünen Anilinfarbstoff.

Asthmamittel von Dr. Daams ist eine Lösung von Jodkalium in aromatischem Wein.

Asthmapulver von Boom ist ein Gemisch von Stramoniumblättern und Salpeter.

Elixir de St. Vincent de Paul, eine der Tinctura ferri pomata ähnliche Flüssigkeit.

Fallsuchtpulver, eine Mischung der gepulverten Wurzeln von Zedoaria und Dictamnus albus.

Klosterbalsam gegen Rheumatismus, gelbe Vaseline mit einigen Procent Terpentin.

Kräuter gegen Gallensteine von M. Trost in Cleve, sind Herba Orthosyphon. Staminei.

Lebenspillen von Dr. Huenta sind überzuckerte Pillen aus Ferrokarbonat, Traganth oder Gummi, ähnlich den Blaud'schen Pillen.

Lucieres Augenwasser, eine ziemlich koncentrirte Zinksulfatlösung.

Magenpulver von Boom enthält Calciumkarbonat, Magnesia, Wismuthsubnitrat, Pomeranzenschalen und Pfefferminzöl.

Marienbader Tabletten nach Prof. Dr. Ritter von Basch, versilberte Tabletten, deren wirksamer Bestandtheil Aloë ist.

Revalenta arabica Du Barry ist Linsenmehl.

Sanguinose, weiniger Auszug von Enzian, mit Spiritus und Wasser versetzt.

Seife Admiral, eine stark aromatisirte, mit Kreide und einem Chromsalz versetzte Seife.

Thierry's Wunderbalsam und Wundersalbe enthält Bleipflaster, Lanolin und Kampher.

Theiken's Rheumatismusmittel ist flüchtiges Liniment mit Veratrin.

Unicum gegen Rheumatismus, eine Mischung aus Cajeputöl, Bilsenkrautextrakt und Oel.

Wassersuchtmittel von Breda besteht im Wesentlichen aus Cortex Sambuci, Radix Bryoniae und Semen Genistae. (Pharm. Ztg. 1900, **45**, 416.) *C. Mai.*

Es ist erreicht, Schnurrbartmittel von Haby in Berlin besteht nach Beysen aus Malzextrakt 5, Spiritus 7,5, Salicylsäure 0,2, Wasser 100. (Pharm. Centralh. 1899, **40**, 715.)

Manganesia, ein von der Pharmacie Moulin in Paris vertriebenes Mittel gegen Diabetes ist nach A. Blomquist eine Lösung von 8,76 g Kaliumpermanganat und 0,3 g Kaliumarsenat in 100 g Wasser. (Farmaceutisk Tidskrift 1899, 355.)

May-Ol-Cadaverol, ein Leichenkonservirungsmittel, ist eine Lösung von Borsäure und Salicylsäure, der eine kleine Menge eines zur Violettfärbung dienenden Eisensalzes und ein nicht bestimmbarer Riechstoff zugesetzt ist. (Pharm. Post 1899, **32**, 714.)

Enthaarungsmittel von Frau Agnes Teumel in Dresden besteht im Wesentlichen aus geschmolzenem Fichtenharz. (Pharm. Centrh. 1900, **41**, 46.)

Servator, ein Milch- und Butterkonservirungsmittel, enthält Natriumbikarbonat, Borsäure und Benzoesäure.

Mayol enthält Borsäure und Formaldehyd.

Eier-Mayol ist reiner Methylalkohol.

Praeservin ist eine 30%-ige Lösung von Formaldehyd.

Conserva enthält Formalin und schweflige Säure.

Seybold's Pfefferine besteht aus 62,6% Kochsalz, 16,4% Salpeter mit Zusatz von

Pfeffer, Paprika, Majoran und fremden Pflanzentheilen; das Ganze ist mit Curcuma gefärbt und mit Citronen- und Muskatöl aromatisirt.

Weinklärpulver, französischer Herkunft, bestand aus 85 Leim, 4 Tannin, 10 Gyps und 1 Alaun.

Patent-Schnellklärmittel für Spirituosen, aus zwei Theilen bestehend:

I. eine koncentrirte Lösung von Aluminiumsulfat.

II. Baryumhydroxyd und Gelatine.

(Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1899, **53**, 710, 772 und 777.) *C. Mai.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Preussen. Prüfungskommissionen für Nahrungsmittelchemiker.

In der Zusammensetzung der Prüfungskommission für die Zeit vom 1. April **1900** bis Ende März **1901** sind gegenüber dem vorigen Jahre (Vergl. diese Zeitschrift **1899**, **2**, **542**) folgende Veränderungen eingetreten:

A. Vorprüfung.

Aachen. Vorsitzender ist Ober-Reg.-Rath Boehm.
Marburg. In Vertretung von Prof. Dr. Schmidt ist Dr. Gadamer Examinator für Chemie.
Münster i. W. Vorsitzender ist Reg.- und Medicinalrath Dr. Krummacher.

B. Hauptprüfung.

Aachen. Vorsitzender wie bei A.
Breslau. Examinator für Botanik ist Geh. Reg.-Rath Prof. Dr. Brefeld.
Marburg. In Vertretung von Prof. Dr Schmidt ist Dr. Gadamer Examinator für Chemie.

Dänemark. Gesetz, betr. die Untersuchung von Lebensmitteln u. s. w. Vom 2. März 1900. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 499.

Der Justizminister wird ermächtigt, mit einem in Kopenhagen bestehenden privaten analytisch-chemischen Laboratorium eine Uebereinkunft zu schliessen, welche dasselbe zur Vornahme von Untersuchungen öffentlich feilgebotener Lebensmittel gegen eine jährliche Vergütung von 8000 Kronen verpflichtet (§ 1). Die Untersuchung einschliesslich der Berichterstattung, der letzteren auf Erfordern gleichzeitig an den Justizminister, haben auf Ansuchen der Gerichte, der Polizeibehörden, sowie der ausserhalb Kopenhagen's bestehenden Gesundheitsbehörden zu erfolgen (§ 2). Lebensmittelproben sollen zu diesem Zwecke auf Veranlassung der Polizei zum gangbaren Preise entnommen werden (§ 3). Dem allgemeinen bürgerlichen Strafgesetz verfällt derjenige, welcher zum Zwecke des Absatzes betrügerisch Lebensmittel nachmacht oder verfälscht oder verdorbene Lebensmittel einer Behandlung unterwirft, die darauf hinausgeht, den verdorbenen Zustand zu verheimlichen, sowie wer so behandelte Lebensmittel wissentlich in betrügerischer Absicht feilbietet (§ 5). Wer dies wissentlich ohne betrügerische Absicht, aber auch ohne Kennzeichnung der besonderen Beschaffenheit der Waare thut, wird mit Geldbusse bestraft (§ 6). Dem Justizminister ist der Erlass von Bestimmungen über die Wirksamkeit der Polizei, über das, was als Wein und Spirituosen feilgeboten werden darf, sowie über die Art der Untersuchung dieser Waaren vorbehalten (§§ 3, 7).

Mineralwasser.

Schweiz. Kanton Thurgau. Verordnung, betr. die Herstelluug und den Verkauf künstlicher kohlensaurer Wässer und Limonaden. Vom 30. April 1898. — Die schweizer. Lebensmittelgesetzgeb. Bern 1899, 706; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, **24**, 885.

Die Fabrikräume müssen geräumig, ventilirbar, hell sein, wasserdichten Fussboden und Wasserablauf haben. Uebelriechende Stoffe dürfen daselbst nicht hergestellt oder gelagert werden. Die Wände, Decken, Fussböden, die Apparate, die Versand- und Ausschankgefässe müssen rein gehalten werden (§ 1). Die Apparate zur Imprägnirung des Wassers mit Kohlensäure und die Abfüllapparate nebst zugehörigen Leitungen müssen, sofern sie aus Messing oder Kupfer bestehen, inwendig stets in guter Verzinnung (mindestens 98 % Zinngehalt) oder Versilberung gehalten werden. Die zur Leitung von kohlensaurem Wasser oder Kohlensäure dienenden Röhren dürfen nicht aus Blei oder bleihaltigen Legirungen mit mehr als 1 % Bleigehalt bestehen; der Kautschuk der Druckschläuche darf nicht bleihaltig sein (§ 2). Das zur Fabrikation verwandte Wasser muss den Anforderungen an ein gutes Trinkwasser entsprechen (§ 4). Die Kohlensäure muss chemisch rein sein (§ 5). Zur Limonadenbereitung dürfen Fruchtsäfte, reiner Zucker, Essenzen, ätherische Oele, Citronensäure, sowie nach der einschlägigen kantonalen Verordnung zulässige Farbstoffe und Sacharin verwandt werden. Die Essenzen, ätherischen Oele und Farbstoffe sind durch die Beamten des kantonalen Laboratoriums zu kontrolliren. Zusatz von gesundheitsschädlichen Konservirungsmitteln, wie Salicyl-, Borsäure, sowie von schaumbildenden Mitteln ist verboten. Bei der Herstellung von künstlichen Mineralwässern dürfen neben kohlensaurem Natron, doppeltkohlensaurem Natron und Kochsalz andere chemische Präparate nur bei besonderer Erlaubniss des Sanitätsdepartements benutzt werden. Die Salze und anderen chemischen Präparate müssen an Reinheit den Anforderungen des schweizerischen Arzneibuchs entsprechen (§ 6). Gefässe, in denen Fruchtsäfte, Essenzen, Syrupe, Salze und andere chemische Apparate aufbewahrt werden, sind deutlich zu bezeichnen und zweckentsprechend aufzubewahren (§ 7). Die Metallfassungen der Syphonflaschen müssen aus technisch reinem Zinn oder aus einer bleifreien Legirung hergestellt sein (§ 8). Als Fruchtlimonaden dürfen nur die unter Anwendung von Fruchtsäften hergestellten Limonaden verkauft werden. Ein geringer Zusatz von aus Früchten hergestellten Säuren und ein Auffärben derselben mit unschädlichen künstlichen Farbstoffen ist gestattet. Unter Verwendung von Zuckersyrupen und Essenzen resp. ätherischen Oelen hergestellte Limonaden dürfen als „Limonade“ eventuell mit Angabe des Aromas, z. B. Limonade mit Himbeeraroma, verkauft werden. Durch Saccharin gesüsste Limonaden sind als Saccharin-Limonade zu bezeichnen (§ 9). Die künstlichen kohlensauren Getränke sollen bei der Abgabe an die Konsumenten 10° C. warm sein. Lufthaltige, trübe, lind gewordene oder sonst verdorbene Limonaden dürfen nicht verkauft werden (§ 10). Die Inbetriebsetzung einer Anlage oder eines Apparates ist von der Bewilligung der Gesundheitskommission abhängig (§ 11). Letztere hat auch, eventuell in Verbindung mit einem Beamten des kantonalen Laboratoriums, mindestens einmal jährlich eine Kontrolle der Anlagen, der Materialien und Fabrikate auszuüben (§ 12).

Metalllegierungen und Metallgeräthe.

Sachsen. Bekanntmachung des Ministeriums des Innern betr. Konservenbüchsen vom 29. November 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 247—248.

Das Ministerium des Innern ist der vom Kaiserlichen Gesundheitsamte vertretenen Auffassung, dass, wenn bei der Aussenlöthung von Konservenbüchsen mittels einer Legirung, welche mehr Blei enthält, als für Innenlöthungen zulässig ist, kleine Theile der Löthmasse an einer zufällig durchlässigen Stelle in das Innere der Büchsen eindringen, eine ernstliche Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch den Inhalt solcher Büchsen nicht gegeben ist, und auch in der Herstellung und dem Vertriebe solcher Büchsen kein Verstoss gegen das Gesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen erblickt werden kann, beigetreten.

Die Kreishauptmannschaften sind angewiesen, zum Zweck der Erzielung thunlichster Gleichmässigkeit bei Behandlung der fraglichen Büchsen die Amtshauptmannschaften, Stadträthe und Bezirksärzte mit entsprechender Weisung zu versehen.

Preussen. Ministerial-Erlass, betr. Konservenbüchsen vom 27. December 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 419—420.

Der Inhalt dieses Erlasses entspricht der vorstehenden Bekanntmachung des sächsischen Ministeriums. *A. Würzburg.*

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1898 bis 31. März 1899. Im Auftrage des Kuratoriums erstattet von Dr. **Bernhard Fischer,** Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau, unter Mitwirkung von Dr. **W. Schimpff,** II. Assistent.

Im Berichtsjahr wurden 2323 Untersuchungen ausgeführt, davon 1279 im Auftrage des Königl. Polizei-Präsidiums, 153 der Gerichte und anderer Behörden, 730 des Magistrates und 161 von Privaten.

Es wurden u. A. untersucht: 51 Brot, 434 Butter (28 beanstandet), 2 Chokolade, 26 Bier, 35 Käse, 4 Kaffeesurrogate, 14 Margarine, 38 Mehl, 470 Milch (12), 21 Pfeffer, 55 Rindfleisch (6), 18 Rossfleisch, 32 Schweineschmalz, 4 Thee, 82 Wasser (1), 8 Wein, 99 Wurst (2), 1 Zimmt, 14 Zucker, 44 Zuckerwaaren, 10 Branntwein, 7 Fruchtsäfte, 2 Gewürze, 7 Mineralwasser, 1 Kochgeschirr, 9 Metallpfeifen (5), 4 Spielzeuge (1).

Fleisch und Wurst: Von 55 Proben Hackfleisch enthielten 22 schweflige Säure, deren Menge bei 6 Proben über 0,06 % lag. Bei einem belegten Brötchen war das Fleisch mit einem Theerfarbstoff so stark gefärbt, dass die Farbe sogar in die Butter übergegangen war. Amerikanische Schinken und amerikanische Cervelatwurst waren meist verdorben oder sogar in hochgradiger Fäulniss begriffen.

Butter: Die Beanstandungen beziehen sich auf Verdorbensein, zu hohen Wasser- oder Kochsalzgehalt; zweimal wurde Margarinezusatz von 50 % festgestellt.

Schweineschmalz: Die Jodzahlen amerikanischen Schmalzes lagen bei 62—64, in einzelnen Fällen bei 66; die Refraktion bei 25° bewegte sich von 58,4—60,1.

Gebrauchsgegenstände: Der Bleigehalt der untersuchten Pfeifen schwankte zwischen 30,45 und 90 %. *C. Mai.*

Amtliche Untersuchungen im städtischen Untersuchungsamte zu Elberfeld von Dr. Heckmann.

Vom 1. April bis 30. September 1899 wurden 430 Gegenstände untersucht und davon 96 = 22,3 % beanstandet; vom 1. Oktober 1899 bis 31. März 1900 wurden 845 Proben untersucht, davon waren 774 Nahrungs- und Genussmittel und 71 Gebrauchsgegenstände, von denen 130 = 15,4 % beanstandet wurden.

Es wurden u. A. untersucht: 517 Milch (108 beanstandet), 108 Butter (9), 22 Margarine, 36 Schmalz, 60 Käse (6), 59 Fleisch (47), 112 Wurst (14), 118 Konditorwaaren (2), 69 Wasser (21), 20 Mineralwasser und Limonaden, 3 Bier (1), 4 Wein (1), 2 Liqueure.

Butter: Die beanstandeten Proben holländischer Herkunft waren mit Margarine bis 50 % verfälscht; mehrere besassen dazu noch Wassergehalte bis 60 %, bis 8 % Kochsalz und nur 31 % Fett.

Fleisch: Die beanstandeten Hackfleischproben enthielten bis 1,17 % Natriumsulfit. Amerikanisches frisches Rindfleisch war mit Salpeter und Borax konservirt.

Wurst: Mehrere Proben enthielten erhebliche Mengen Kartoffelmehl; eine Probe war so stark gefärbt, dass selbst das Fett roth erschien.

Bier: Doppelbraunbier war mit Saccharin versetzt.

Käse: Die beanstandeten holländischen Käse enthielten nur 8—10 % Fett.

C. Mai.

Uebersicht aus den Jahresberichten für 1898 und 1899 des städtischen Laboratoriums vor de Keuringsdienst van Voedingsmiddelen zu Rotterdam. Von Dr. **A. Lam,** Stadtchemiker.

Im Jahre 1898 wurden 5643 Untersuchungen ausgeführt; beanstandet wurden 548 = 10,08 % der Proben. Es wurden u. A. untersucht: 1673 Vollmilch (61 beanstandet), 2268 abgerahmte Milch (108), 3 Käse (1), 254 Speisefette (119), 42 Mehl und Gries (16), 108 Brot (2), 67 Fruchtsäfte und Gélées (8), 44 Zucker und Syrup (1), 214 Spirituosen und Wein, 500 Essig (143), 48 Kaffee und Surrogate, 3 Thee, 43 Kakaopräparate (32), 147 Gewürze (54).

Im Jahre 1899 wurden 6723 Proben untersucht und davon 692 = 10,6 % beanstandet, z. B. 2000 Vollmilch (76), 1490 abgerahmte Milch (240), 28 Buttermilch (6), 30 Milchkonserven (5), 29 Käse (6), 533 Speisefett (151), 569 Mehl und Gries (20), 61 Brot (5), 455 getrocknete Früchte (34), 46 Konserven (9), 34 Fruchtsäfte, 113 Zucker und Syrup (5), 81 Spirituosen und Wein, 453 Essig (53), 33 Kaffee und Surrogate (4), 124 Kakaopräparate (32), 302 Gewürze (37), 9 Gebrauchsgegenstände (6).

Speisefette: Rüböl war mit Cottonöl und Maisöl, Schmalz mit Cottonöl und Rindsfett verfälscht. Bei Butter fanden sich Zusätze von bis zu 94 % Fremdfetten. Die Halphen'sche Reaction auf Cottonöl erwies sich als zuverlässig.

Konserven: In Erbsen fanden sich 112 mg Zinn im kg.

Kaffee und Surrogate: Ein ungebrannter Kaffee enthielt 420 mg Kupfer im kg; davon etwa die Hälfte in löslicher Form. Einige Kaffeesurrogate waren stark sauer; sie enthielten bis 4,6 % (!) Säure, als Schwefelsäure berechnet. Es scheinen dies Produkte zu sein, die zur Erzielung dunklerer Extrakte unter Zusatz von Schwefelsäure gebrannt wurden.

Gewürze: Färbung von Zimmt mit Mineralfarben, Ocker, wurde öfters beobachtet. Pfeffer enthielt Reisschalen.

Gebrauchsgegenstände: Die Beanstandungen betreffen Email mit essigsäurelöslichem Blei, und Kinderspielzeug mit 67,8 % Blei. *C. Mai.*

Thätigkeit des chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes zu Heilbronn im Jahre 1899. Von Dr. **G. Benz.**

Es kamen 2932 Untersuchungen zur Erledigung, wovon 73 von Königl. Behörden und Gerichten, 1619 von Behörden der Stadt Heilbronn, und 1240 von Privaten veranlasst waren. Sie vertheilen sich auf 1240 Handels-Analysen und technische Untersuchungen, 61 physiologische, toxikologische und gerichtliche Untersuchungen, 1604 Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen und 27 Prüfungen und Begutachtungen von Acetylengasanlagen.

Es wurden u. A. untersucht: 1200 Milch, 24 Butter, 40 Käse, 14 Margarine und Kunstspeisefette, 45 Schweineschmalz, 37 Fleisch- und Wurstwaaren, 12 Honig, Fruchtsäfte u. s. w., 92 Gewürze, 35 Bier, 43 Wein, 12 Essig, 7 Hefe, 7 Mehl und Brot, 11 Wasser, 5 Petroleum, 5 blei- und zinkhaltige Gegenstände, 10 sonstige Gebrauchsgegenstände. *C. Mai.*

Schluss der Redaktion am 6. Juli 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. | August. | Heft 8.

Ueber die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Werth für die Beurtheilung von Marktmilch.

Von

A. Reinsch und **H. Lührig.**

Mittheilung aus dem chemischen Untersuchungsamte der Stadt Altona.

Bei der Kontrolle der hiesigen Marktmilch hatten wir seit geraumer Zeit die Beobachtung gemacht, dass der gewichtsanalytisch bestimmte Gehalt an Trockensubstanz namentlich bei solchen Milchproben, die erst einige Tage nach der Entnahme in unsere Hände gelangten, nicht unerhebliche Differenzen mit den nach der bekannten Fleischmann'schen Formel berechneten Werthen aufwies. Diese Beobachtung ist bereits in dem Jahresberichte des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona pro 1897/98, Seite 21 mitgetheilt und daselbst erwähnt, dass „mit dem Fortschreiten des Alters der Milch unter Umständen ein nicht unbedeutender Verlust an Trockensubstanz stattzufinden scheint, und dass hierin die erwähnten Differenzen zum Theil ihre Erklärung finden".

Die Uebereinstimmung der gewichtsanalytisch ermittelten mit der nach der Fleischmann'schen Formel berechneten Trockensubstanz ist im Allgemeinen eine so vorzügliche, dass wiederholt Forderungen[1]) laut wurden, Werthe mit Differenzen über 0,2 % als verdächtig anzusehen und ohne nochmalige Kontrolle aus keinem analytischen Laboratorium abzugeben. (Vergleiche auch Kirchner's Handbuch der Milchwirthschaft 1898, 144.)

Grössere und theilweise recht bedeutende Differenzen sind bereits auch von anderer Seite[2]) öfters beobachtet worden, ohne dass es gelungen wäre, die Ursache dieser Abweichungen aufzuklären. Man hat versucht, dieselben auf Abnormitäten in der Zusammensetzung der betreffenden Milchproben oder auf die Untersuchungsmethoden zurückzuführen, niemals aber sind, soweit uns erinnerlich, Zweifel an der Richtigkeit der Fleischmann'schen Formel, abgesehen von der oben erwähnten Differenz von höchstens 0,2 %, laut geworden. In einem besonderen zu unserer Kenntniss gelangten Falle, in welchem die Differenzen zwischen berechneter und analytisch gefundener Trockensubstanz 0,61

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 4, 547.
[2]) Jahresbericht des Hamburger hygienischen Instituts 1896, 33.

bezw. 0,90 % betrugen, wurden die betreffenden Analysen seitens eines „Obergutachters“ auf Grund der Angaben des gewichtsanalytisch gefundenen Gehaltes an Trockensubstanz einfach für falsch erklärt, wahrscheinlich in der unrichtigen Annahme, dass die gefundene Trockensubstanz unter allen Umständen mit den nach der Fleischmann'schen Formel berechneten Werthen übereinstimmen muss, dass letztere also für alle Verhältnisse richtig ist. Zweifellos ist dies auch der Fall für frische, wenige Stunden alte Milch; für ältere Milch dürfte diese Annahme jedoch, wie im Nachstehenden weiter ausgeführt werden wird, gewisse Einschränkungen erfahren müssen.

In der einschlägigen Litteratur ist auf die Abnahme der Trockensubstanz bei zunehmendem Alter der Milch bereits hingewiesen. So sagt z. B. Kirchner in seinem bekannten Handbuche der Milchwirthschaft auf Seite 111:

> „Die Untersuchung der Milch muss, besonders wenn es sich um die Bestimmung der Trockensubstanz handelt, möglichst bald vorgenommen werden oder die Milch bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden (unter 10°), weil sonst der Trockengehalt der Milch infolge von Milchsäure- und vielleicht auch Alkoholgährung des Milchzuckers abnimmt. Vieth fand, dass diese Abnahme sich belief bei 10—15° und nach 48 Stunden auf 0,3 %, bei 19—21° auf 0,78 %, nach 96 Stunden auf 1 und 1,92 %.“

Eine weitere Angabe über den Trockensubstanzverlust beim Säuern der Milch rührt von Höft[1]) her, welcher ebenfalls mit zunehmendem Säuregrad eine Abnahme der Trockensubstanz feststellte.

Allem Anscheine nach scheinen diese Angaben in Vergessenheit gerathen zu sein oder nicht die gebührende Beachtung seitens der Begutachter gefunden zu haben, was zur Genüge aus dem oben erwähnten „Obergutachten“ hervorgeht.

Angeregt durch diese Thatsache haben wir an einer Reihe von Marktmilchproben — unverfälschten und gefälschten — wie sie dem hiesigen Amte zur Untersuchung eingeliefert wurden, sowie an von uns selbst entnommenen frisch ermolkenen Proben diese Verhältnisse näher studirt und glauben, da diese von uns angestellten Ermittelungen für die praktische Beurtheilung der Milch auf Grund der analytischen Zahlen nicht ganz unwichtige Resultate ergeben haben, diese im Nachstehenden veröffentlichen zu sollen.

Hinsichtlich der Untersuchungen selbst, die zu den verschiedensten Zeiten vorgenommen wurden, sei erwähnt, dass sämmtliche Proben gleich nach Eingang untersucht wurden. Die weitere Aufbewahrung derselben erfolgte in Anpassung an die natürlichen Verhältnisse bei Zimmertemperatur (annähernd 20° C.) in fest verkorkten Flaschen und die Abnahme des Trockenrückstandes wurde durch mehrmalige gewichtsanalytische Bestimmung desselben in geeigneten Zeitintervallen bis zum Gerinnen der Milch verfolgt. Die von uns zur Bestimmung des Trockenrückstandes benutzte Methode, über deren Zuverlässigkeit und Genauigkeit im Vergleich mit anderen gebräuchlichen

---

[1]) Chem. Ztg. 1897, 21, 24.

Methoden an anderer Stelle berichtet werden wird, besteht darin, dass ca. 2½ ccm Milch in einem flachen Porzellantiegeldeckel im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz, die in 3 bis 4 Stunden erreicht ist, eingetrocknet werden. In allen Fällen sind Doppelbestimmungen ausgeführt worden, deren Uebereinstimmung nach dieser Methode eine ganz vorzügliche ist.

Die Ermittelung des spec. Gew. der Milch geschah mit einer genau justirten Soxhlet-Spindel mit grossen Skalenintervallen, welche die vierte Decimale noch mit grosser Schärfe abzulesen gestattet. Der Fettgehalt wurde nach dem Verfahren von Gerber bestimmt, welches bei sachgemässer Handhabung nach unseren Erfahrungen mit der Gewichtsanalyse absolut gleiche Resultate liefert (vergl. Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona pro 1896/97).

Tabelle I.

No.	Zusammensetzung der Milch bei der Einlieferung				Gewichtsanalytisch zu verschiedenen Zeiten ermittelte Trockensubstanz					Trockensubstanz[1]) im Stadium des Gerinnens	Grösste Differenz zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz	
	Spec. Gew. bei 15° C.	Fett %	Trockensubstanz berechnet %	Trockensubstanz gefunden %	2. Bestimmung %	3. Bestimmung %	4. Bestimmung %	5. Bestimmung %	6. Bestimmung %	%	vor dem Gerinnen %	im Stadium des Gerinnens %
1.	1,03245	3,00	11,98	11,92	11,76 (20)[2])	11,72 (23)	—	—	—	11,69 (27)	0,26	0,29
2.	1,03065	3,04	11,57	11,46	11,36 (20)	11,28 (28)	11,26 (45)	—	—	11,23 (48)	0,31	0,34
3.	1,03235	3,60	12,67	12,54	12,35 (20)	12,21 (29)	—	—	—	12,14 (48)	0,46	0,53
4.[3])	1,03051	1,60	9,81	9,10	8,98 (20)	8,88 (28)	—	—	—	8,77 (45)	0,93	1,04
5.	1,03229	3,30	12,30	12,10	11,92 (28)	—	—	—	—	11,67 (45)	0,38	0,63
6.	1,03185	3,38	12,28	11,83	11,79 (26)	—	—	—	—	11,68 (53)	0,49	0,60
7.	1,03245	2,50	11,38	11,19	11,06 (32)	10,93 (51)	10,78 (56)	—	—	10,65 (72)	0,60	0,73
8.	1,03175	2,65	11,38	11,29	11,03 (25)	11,04 (33)	11,01 (45)	—	—	10,82 (51)	0,37	0,56
9.	1,03203	2,70	11,51	11,29	11,24 (24)	11,18 (31)	—	—	—	11,05 (50)	0,33	0,46
10.	1,03175	2,15	10,78	10,39	10,29 (26)	10,24 (31)	10,14 (48)	—	—	10,08 (55)	0,64	0,70
11.	1,03233	2,00	10,75	10,40	10,37 (26)	10,35 (31)	10,25 (48)	10,22 (55)	10,19 (65)	10,15 (67)	0,56	0,60

[1]) Die unter dieser Spalte auch in den folgenden Tabellen mitgetheilten Werthe sind erhalten, indem der Trockensubstanzgehalt während des Stadiums des Gerinnens der Milch festgestellt wurde. Die Milch war bereits dickflüssig, aber noch nicht entmischt, sodass sich nach kräftigem Durchschütteln in allen Fällen eine Durchschnittsprobe mit der Pipette entnehmen liess.

[2]) Diese Zahlen bedeuten hier und in den folgenden Tabellen die Zahl der Stunden zwischen der Einlieferung und der betreffenden darüberstehenden Bestimmung.

[3]) Diese Probe gelangte erst 2½ Tage nach der Entnahme in unsere Hände.

Tabelle II.

No.	Zusammensetzung der Milch bei der Einlieferung				Gefundene Trockensubstanz nach Stunden							Trockensubstanz im Stadium des Gerinnens	Grösste Differenz zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz	
	Spec. Gew. bei 15° C.	Fett	Trockensubstanz berechnet	Trockensubstanz gefunden	nach 24 Stunden	nach 28 Stunden	nach 32 Stunden	nach 48 Stunden	nach 55 Stunden	nach 72 Stunden	nach 96 Stunden		vor dem Gerinnen	im Stadium des Gerinnens
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
12.	1,03115	2,93	11,57	11,31	11,27 (s = 1,03131 [1]) (t = 11,61 [1])	—	—	—	—	—	—	11,14 (48)	0,34	0,47
13.	1,03295	3,00	12,10	12,07	12,01 (s = 1,03321, t = 12,17)	—	—	11,89	—	—	—	11,87 (52)	0,28	0,30
14.	1,03295	3,00	12,10	12,08	12,02 (s = 1,03293, t = 12,10)	—	—	11,85	—	—	—	11,86 (52)	0,25	0,24
15.	1,03225	2,60	11,45	11,36	11,29 (s = 1,03220, t = 11,43)	11,19	—	11,15	—	—	—	11,15 (47)	0,30	0,30
16.	1,03275	2,80	11,91	11,82	11,73 (s = 1,03271, t = 11,90)	11,62	—	—	—	—	—	11,61 (29)	0,29	0,30
17.	1,03146	3,48	12,30	12,33	12,22 (s = 1,03145, t = 12,30)	12,13	—	—	—	—	—	12,08 (48)	0,17	0,22
18.	1,02847	3,15	11,16	11,15	11,06 (s = 1,02844, t = 11,15)	11,05	—	10,94	—	—	—	10,86 (48)	0,22	0,30
19.	1,03263	2,60	11,54	11,36	11,34	—	—	11,25	11,20	11,08 (s = 1,03270, t = 11,56)	—	11,01 (96)	0,48	0,55
20.	1,03345	2,60	11,75	11,53	11,46	11,41	—	11,32 (s = 1,03305, t = 11,64)	11,20	—	—	11,08 (70)	0,44	0,56
21.	1,03434	2,00	11,25	11,12	—	11,01 (s = 1,03425, t = 11,23)	10,86	—	—	—	—	10,80 (48)	0,39	0,45
22.	1,03255	2,00	10,80	10,60	—	10,50 (s = 1,03249, t = [illegible])	10,33	10,32	10,26	—	—	10,19 (72)	0,54	0,61

23.	1,03215	3,50	12,32	11,96	—	12,00	—	11,92	—	—	—	11,80 (49)	0,40	0,52
24.	1,03109	3,35	12,03	11,68	11,59	—	—	11,54 (s = 1,03128, t = 12,10)	11,50 (s = 1,03147, t = 12,15)	—	—	11,46 (72)	0,65	0,69
25.	1,03123	3,18	11,89	11,60	11,53	—	—	11,39 (s = 1,03133, t = 11,91)	—	—	—	11,39 (55)	0,52	0,52
26.	1,03183	2,85	11,64	11,35	11,21	—	11,17	11,15 (s = 1,03202, t = 11,69)	—	—	—	11,18 (55)	0,54	0,51
27.	1,03259	3,33	12,41	12,02	11,96	—	—	11,91 (s = 1,03269, t = 12,43)	11,90	—	—	11,84 (72)	0,53	0,59
28.	1,03298	2,53	11,52	11,30	—	11,31 (s = 1,03309, t = 11,57)	—	11,29 (s = 1,03309, t = 11,57)	11,20	11,17 (s = 1,03309, t = 11,57)	11,14 (s = 1,03299, t = 11,55)	11,15 (120)	0,43	0,42
29.	1,03239	3,08	12,06	11,90	—	11,85 (s = 1,03259, t = 12,11)	—	11,83 (s = 1,03244, t = 12,07)	11,76	11,76 (s = 1,03242, t = 12,07)	11,72 (s = 1,03244, t = 12,07)	11,70 (120)	0,39	0,41
30.	1,03193	2,60	11,37	11,04	—	11,01 (s = 1,03199, t = 11,38)	—	10,99 (s = 1,03189, t = 11,36)	—	10,97 (s = 1,03189, t = 11,36)	10,91 (s = 1,03189, t = 11,36)	10,82 (120)	0,47	0,56
31.	1,03149	2,60	11,26	11,10	—	11,12 (s = 1,03169, t = 11,30)	—	11,08 (s = 1,03159, t = 11,28)	11,05	11,04 (s = 1,03157, t = 11,28)	10,91 (s = 1,03149, t = 11,26)	10,88 (100)	0,39	0,42
32.	1,03299	3,60	12,83	12,70	—	12,59 (s = 1,03309, t = 12,86)	—	12,53 (s = 1,03317, t = 12,88)	12,49	12,47 (s = 1,03311, t = 12,86)	12,42 (s = 1,03309, t = 12,86)	12,33 (120)	0,46	0,55
33.	1,03369	2,10	11,21	11,01	—	10,94 (s = 1,03349, t = 11,16)	—	10,90 (s = 1,03349, t = 11,16)	—	10,80 (s = 1,03344, t = 11,15)	10,78 (s = 1,03329, t = 11,12)	10,77 (120)	0,43	0,44
34.	1,03377	1,98	11,08	10,98	10,89	—	—	10,85 (s = 1,03363, t = 11,05)	10,85	10,82 (s = 1,03364, t = 11,05)	10,83 (s = 1,03349, t = 11,03)	10,80 (120)	0,26	0,28
35.	1,03255	2,65	11,58	11,46	11,43 (s = 1,03258, t = 11,58)	—	—	11,36 (s = 1,03244, t = 11,55)	—	11,35 (s = 1,03233, t = 11,53)	11,35	11,19 (100)	0,23	0,39
36.	1,03289	3,00	12,09	11,94	11,90 (s = 1,03299, t = 12,11)	—	—	11,91 (s = 1,03295, t = 12,11)	—	11,88 (s = 1,03289, t = 12,09)	—	11,75 (96)	0,23	0,36

[1]) Die Zahl s bedeutet das zu der betr. Zeit beobachtete spec. Gew., die Zahl t den aus diesem und dem Fettgehalte berechneten Gehalt an Trockensubstanz. Die in Klammer stehenden Zahlen gehören zu den darüberstehenden gefundenen Trockensubstanz-Zahlen.

Aus der ersten Reihe (Tabelle I S. 523) der Untersuchungen, bei welcher lediglich der Gehalt an Trockensubstanz in verschiedenen Zeitabständen bis zum Gerinnen festgestellt wurde, geht hervor, dass unzweifelhaft von Tag zu Tag eine Verminderung derselben stattfindet. Irgendwelche Regelmässigkeiten in der Abnahme konnten bei den untersuchten Proben nicht festgestellt werden. Die Grösse der Abnahme ist verschieden und dürfte ausser von der Temperatur in erster Linie von dem Grade der Reinheit der Milch in Bezug auf Zahl und Arten von Mikroorganismen, deren Einfluss erfahrungsgemäss ein sehr verschiedenartiger sein kann, abhängig sein. Dass eine Veränderung der Milch vor sich geht, sobald sie die Euter verlassen hat, beweist u. a. die stetig fortschreitende Säuerung derselben. Mit der Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure etc. und Kohlensäure findet augenscheinlich ein Substanzverlust statt, indem letztere als Gas entweicht.

In einer zweiten Versuchsreihe (Tabelle II S. 524—525) ist neben der Ermittelung des Gehalts an Trockensubstanz auch das spec. Gew. der Milch bei zunehmendem Alter bestimmt worden. Trotzdem erwiesenermaassen erstere stetig abgenommen hat, hat, worauf ganz besonders hingewiesen sein mag, das spec. Gew. auffallenderweise keine oder doch nur belanglose Veränderungen erfahren, abgesehen von derjenigen, welche dasselbe in den ersten Stunden nach der Entnahme erleidet und welche sich in einer geringen Zunahme offenbart. Da eine Zersetzung des Milchfettes in der Zeit bis zum Gerinnen der Milch ausgeschlossen erscheint, ist es einleuchtend, dass die mit Hülfe der Fleischmann'schen Formel aus diesen beiden Faktoren berechnete Trockensubstanz die gleiche sein wird, einerlei ob die Milch wenige Stunden oder mehrere Tage alt ist. Was sich geändert hat, ist die Zahl für die analytisch ermittelte Trockensubstanz. Da nun dieser Verlust an Trockensubstanz, deren einzelne Stoffe doch das Gewicht der Milch bedingen, durch das spec. Gew. in keiner Weise angezeigt wird, so bleibt nur die Annahme übrig, dass der Substanzverlust erst beim Eindampfen und Eintrocknen erfolgt, indem sich Produkte bakterieller Zersetzung, sowie solche der Säure- oder Alkoholgährung verflüchtigen. Orientirende Versuche in dieser Richtung, wobei das Kondensationswasser solch' älterer Milch aufgefangen wurde, haben ergeben, dass dasselbe u. a. flüchtige Säuren enthält, wodurch obige Annahme Bestätigung findet.

Aus der dritten Versuchsreihe (Tabelle III S. 527), bei welcher frisch ermolkene Milch zur Untersuchung gelangte, geht die vorzügliche Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werthen für die Trockensubstanz hervor, so lange die Milch wirklich noch frisch war. Jedoch schon bei einem Alter der Milch von 10 Stunden sind die Werthe für die gefundene Trockensubstanz schon merklich gesunken, während auf der anderen Seite die entsprechenden für die berechnete, infolge der geringen Zunahme des spec. Gew., eine kleine Erhöhung erfahren haben. Diese die entgegengesetzten Wirkungen hervorbringenden Erscheinungen können leicht schon zu einer Differenz von 0,2 % führen und zwar selbst bei Milch, die höchstens erst 10 bis 12 Stunden alt ist.

Tabelle III.

No.	Zeit der Untersuchung nach dem Melken.	Zusammensetzung der Milch bei Einlieferung				Gefundene Trockensubstanz						Trockensubstanz im Stadium des Gerinnens	Grösste Differenz zwischen berechneter und gefundener Trockensubstanz	
		Spec. Gew. bei 15° C.	Fett	Trockensubstanz berechnet	Trockensubstanz gefunden	nach 5 Stunden	nach 10 Stunden	nach 24 Stunden	nach 32 Stunden	nach 48 Stunden	nach 58 Stunden		vor dem Gerinnen	im Stadium des Gerinnens
	Stunden		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
37.	2	1,03364	3,83	13,27	13,20	13,15	13,04 (s = 1,03376, t = 13,30)*)	13,06	13,04 (s = 1,03389, t = 13,33)	13,04 (s = 1,03368, t = 13,28)	12,95	12,93 (60)*)	0,38	0,40
38.	2	1,03273	3,43	12,56	12,59	12,53	12,43 (s = 1,03283, t = 12,59)	12,44	12,44 (s = 1,03283, t = 12,59)	12,43 (s = 1,03273, t = 12,56) (58)	12,34 (77)	12,34 (82)	0,25	0,25
39.	2	1,03358	3,68	13,08	13,08	—	13,03	—	13,01 (s = 1,03385, t = 13,14)	12,90	—	12,87 (57)	0,24	0,27
40.	2	1,03362	3,28	12,60	12,54	—	12,46	—	12,48 (s = 1,03394, t = 12,69)	12,35	—	12,32 (57)	0,34	0,36
41.	3	1,03146	3,48	12,30	12,33	—	—	12,22 (s = 1,03145, t = 12,30)	12,13	—	—	12,08 (48)	0,17	0,22
42.	3	1,02847	3,15	11,16	11,15	—	—	11,06 (s = 1,02844, t = 11,15)	11,05	10,94	—	10,86 (50)	0,22	0,30
43.	7	1,03190	3,10	11,96	11,93	—	11,79	—	11,73 (s = 1,03209, t = 12,01)	11,64 (36)	—	11,54 (52)	0,37	0,47
44.	3	1,03113	2,70	11,29	11,26	11,16	11,04	—	10,98 (s = 1,03130, t = 11,30)	10,89 (38)	—	10,86 (41)	0,41	0,44
45.	3	1,03123	3,25	11,97	11,95	11,90	11,81	—	11,78 (s = 1,03130, t = 11,98)	11,61 (38)	—	11,58 (41)	0,37	0,40

*) Ueber die Bedeutung dieser Zahlen vergl. die Anmerkungen zu den Tabellen I und II.

Die ermittelten Abnahmen sind bei dieser dritten Versuchsreihe wesentlich geringere als bei den Marktmilchproben, was in erster Linie darauf zurückzuführen sein dürfte, dass die Milch in saubere Glasgefässe gemolken und bis zum Gerinnen daselbst aufbewahrt wurde, sodass Verunreinigungen, denen die Marktmilch naturgemäss stets ausgesetzt ist, ausgeschlossen waren.

Für die praktische Beurtheilung der Marktmilch ergiebt sich aus Vorstehendem, dass, da bei zunehmendem Alter der Milch ein mehr oder weniger bedeutender Rückgang der Trockensubstanz stattfindet, das spec. Gew. aber bis zum Gerinnen der Milch keine oder doch nur belanglose Veränderungen erfährt, die Zahlen der gewichtsanalytisch ermittelten Trockensubstanz je nach dem Alter der Milch variabel sein müssen, während die nach der Fleischmann'schen Formel berechneten Werthe nahezu eine konstante Grösse bilden.

Da man im Allgemeinen und besonders in grösseren Städten niemals über das Alter der Marktmilch orientirt sein kann, auch aus der Bestimmung des Säuregrades nach unseren Erfahrungen keine sicheren Schlüsse auf das Alter derselben gezogen werden können, so ist es unbedingt nothwendig, bei der Ableitung einer etwa vorliegenden Verfälschung lediglich die aus dem spec. Gew. und Fett nach der Fleischmann'schen Formel berechneten Werthe zu Grunde zu legen. Stützt man sich dagegen auf die Zahlen der gewichtsanalytisch bestimmten Trockensubstanz, so kann dies zu ganz falschen Schlüssen führen, namentlich dann, wenn man, wie es vielfach geschieht, nur auf die Trockensubstanz und nicht auch auf das spec. Gew. des Mischserums, auf das wir weiter unten noch zurückkommen, die Annahme eines Wasserzusatzes gründet. Zu welch' falscher Beurtheilung der Sachlage dies führen muss, geht daraus hervor, dass z. B. zwei Proben derselben Milch, die aber zu verschiedenen Zeiten untersucht werden, infolge der durch natürliche Verhältnisse bedingten Abnahme der Trockensubstanz Differenzen bis 0,6 % und darüber aufweisen können; kommen dazu obendrein noch die durch die Wahl der Methoden hervorgerufenen Abweichungen in Verbindung mit kleinen individuellen Verschiedenheiten, so ist es klar, dass die Differenz noch erheblich grösser werden kann, ohne dass deshalb eine der beiden Analysen falsch zu sein braucht.

Es soll damit nun nicht gesagt werden, dass man die gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz überhaupt unterlassen soll; sie wird in den meisten Fällen ein gutes Merkmal dafür bilden, dass Fett und spec. Gew. richtig bestimmt sind. Kommen aber grössere Differenzen zwischen gefundener und berechneter Trockensubstanz vor, so sollte, nachdem man sich durch Wiederholung von der Richtigkeit der Bestimmungen überzeugt hat, lediglich, wie schon oben erwähnt, die berechnete als die maassgebende betrachtet werden, da nur sie allein Aufschluss über den wirklichen Trockensubstanzgehalt der ursprünglichen Milch giebt. Jedenfalls ist die früher in manchem Laboratorium übliche Art der Milchuntersuchung, nämlich spec. Gew. und

Trockensubstanz zu bestimmen und hieraus das Fett zu berechnen, als unzuverlässig zu verwerfen.

Wir benutzen hier für die Beantwortung der Frage, ob überhaupt ein Wasserzusatz zur Milch erfolgt ist, zunächst nicht die Werthe für die fettfreie Trockensubstanz, sondern diejenigen des Milchserums, welches, wie nachstehende Belege darthun, bei Aufbewahrung bis zu 3 Tagen nur geringe und für die Begutachtung belanglose Veränderungen aufweist. Namentlich im Sommer, wo die uns eingesandte Milch häufiger im geronnenen Zustande anlangt, muss das spec. Gew. des Milchserums als das alleinige Kennzeichen eines Wasserzusatzes angesehen werden, da bekanntlich in geronnener Milch nur die Bestimmung des Fettes einigermaassen Anspruch auf Genauigkeit machen kann; insbesondere giebt die auf gewichtsanalytischem Wege in der mit Ammoniak verflüssigten Milch ermittelte Trockensubstanz nach unseren Erfahrungen ganz unbrauchbare Werthe.

Um selbst ein Bild über die Zersetzlichkeit geronnener Milch bei weiterem Aufbewahren zu gewinnen, haben wir an einer grossen Reihe von Milchproben zu den verschiedensten Jahreszeiten die Veränderung des spezifischen Gewichtes des Serums nach stattgehabtem Gerinnen verfolgt und die Resultate theilweise in der nachstehenden Tabelle IV (S. 530) verzeichnet.

Zur Methodik der Untersuchung ist zu erwähnen, dass wir die Milch zum Gerinnen bringen, indem wir dieselbe fest verschlossen über Nacht im Brutschrank stehen lassen, in welcher Zeit durchweg die Gerinnung vollzogen ist. Wie wir uns durch eine Reihe von Versuchen überzeugen konnten, liefert diese Methode genügend übereinstimmende Werthe mit den Zahlen, welche erhalten werden, wenn die Milch freiwillig gerinnt. Die gut durchgeschüttelte Milch wird nach dem Erkalten durch ein doppeltes Faltenfilter gegeben und von dem fast klaren, meist nur schwach opalescirenden Serum das spec. Gew. mittelst Pyknometer bei 15° C. ermittelt.

Die erste Bestimmung erfolgte immer direkt nach dem Gerinnen, also etwa 24 Stunden nach der Einlieferung zur Untersuchung; die folgenden wurden nach 48, 72, 96 oder mehr Stunden vorgenommen. Die Aufbewahrung geschah in fest verkorkten Flaschen bei Zimmertemperatur (etwa 20° C.) und zwar wurde nicht das Serum als solches aufbewahrt, sondern stets die ursprüngliche, später geronnene Milch, von welcher bei jeder neuen Bestimmung ein Theil zur Gewinnung des Serums abfiltrirt wurde.

Wie aus der Tabelle IV (S. 530) ersichtlich, sind bei der mitgetheilten Behandlung die Abnahmen, welche das spec. Gew. des Serums im Allgemeinen erfahren hat, derart unerhebliche, dass es für die Beurtheilung vollständig gleichgültig ist, ob die nach 24 oder 48 Stunden ermittelten Werthe zu Grunde gelegt werden. Selbst 72 Stunden nach dem Gerinnen sind die Differenzen noch als gering zu bezeichnen (im Mittel der 50 Bestimmungen beträgt dieselbe 0,21 Laktodensimetergrade), sodass im Allgemeinen auch diese Werthe, zumal die grösste Abweichung nur 0,5 Laktodensimetergrade beträgt,

Tabelle IV.

No.	Zusammensetzung der Milch bei der Einlieferung: Spec. Gew. bei 15° C.	Fett %	Trocken-substanz %	Spec. Gew. des Milchserums (Laktodensimetergrade) bei 15° C.: 24 Stunden nach Einlieferung 1	48 Stunden nach Einlieferung 2	Differenz der Laktodensimetergrade zwischen 1 und 2	72 Stunden nach Einlieferung 3	Differenz der Laktodensimetergrade zwischen 1 und 3	96 Stunden nach Einlieferung 4	Differenz der Laktodensimetergrade zwischen 1 und 4	120 bzw. 144 Stunden nach Einlieferung.
1.	32,45	2,68	11,59	28,03	27,88	— 0,15	27,91	— 0,12	—	—	—
2.	32,35	3,35	12,37	28,85	28,71	— 0,14	28,66	— 0,19	—	—	—
3.	31,71	2,50	11,19	27,71	27,53	— 0,18	27,51	— 0,20	—	—	—
4.	32,25	1,23	9,80	26,75	26,70	— 0,05	26,63	— 0,12	—	—	—
5.	28,77	1,90	9,73	24,20	24,14	— 0,06	23,97	— 0,23	—	—	—
6.	30,07	2,85	11,20	26,28	26,22	— 0,06	26,12	— 0,16	—	—	—
7.	27,43	1,05	8,37	22,42	22,35	— 0,07	22,16	— 0,26	—	—	—
8.	32,53	0,80	9,36	26,40	26,34	— 0,06	26,21	— 0,19	—	—	—
9.	31,19	2,90	11,54	27,22	27,11	— 0,11	27,05	— 0,17	—	—	—
10.	31,03	2,60	11,14	27,03	26,98	— 0,05	26,74	— 0,29	—	—	—
11.	32,39	2,38	11,22	27,81	27,53	— 0,28	27,34	— 0,47	—	—	—
12.	34,39	2,90	12,34	29,41	29,35	— 0,06	29,23	— 0,18	—	—	—
13.	29,83	2,80	11,08	26,27	26,20	— 0,07	26,16	— 0,11	—	—	—
14.	29,13	3,95	12,28	26,22	26,12	— 0,10	25,96	— 0,26	—	—	—
15.	29,93	3,98	12,52	26,57	26,51	— 0,06	26,39	— 0,18	—	—	—
16.	28,13	3,45	11,43	24,23	24,14	— 0,09	24,00	— 0,23	—	—	—
17.	31,73	3,38	12,25	27,19	27,09	— 0,10	27,01	— 0,18	—	—	—
18.	35,63	1,75	11,27	29,31	29,29	— 0,02	29,16	— 0,15	29,06	— 0,25	—
19.	31,23	2,70	11,31	25,97	25,60	— 0,37	25,48	— 0,49	25,28	— 0,69	—
20.	31,45	2,85	11,55	26,28	26,05	— 0,23	25,82	— 0,46	25,60	— 0,68	—
											nach 144 Stunden
21.	28,71	3,03	11,07	25,24	25,19	— 0,05	—	—	25,12	— 0,12	25,05
22.	31,43	2,80	11,48	26,27	25,98	— 0,29	25,88	— 0,39	25,84	— 0,43	—
23.	31,29	2,80	11,45	26,13	25,90	— 0,23	25,63	— 0,50	25,53	— 0,60	—
24.	31,33	2,70	11,34	25,84	25,62	— 0,22	25,52	— 0,32	25,52	— 0,32	—
25.	31,19	2,70	11,30	25,84	25,66	— 0,18	25,46	— 0,38	25,38	— 0,46	—
											nach 120 Stunden
26.	29,93	0,30	8,10	23,32	23,29	— 0,03	23,29	— 0,03	23,29	— 0,03	23,12
27.	30,17	0,40	8,29	23,86	23,76	— 0,10	23,56	— 0,30	23,42	— 0,44	23,07
28.	30,19	0,30	8,17	23,78	23,66	— 0,12	23,51	— 0,27	23,38	— 0,40	22,86
29.	30,23	0,30	8,18	23,76	23,64	— 0,12	23,51	— 0,25	23,45	— 0,31	23,21
30.	30,63	0,25	8,22	24,07	23,95	— 0,12	23,83	— 0,24	23,82	— 0,25	23,61
31.	32,03	0,25	8,57	25,22	25,12	— 0,10	25,04	— 0,18	24,95	— 0,27	24,77
32.	29,23	0,22	7,83	22,79	22,72	— 0,07	22,61	— 0,18	22,15	— 0,64	—
33.	30,63	3,40	12,00	27,38	27,22	— 0,16	27,22	— 0,16	27,07	— 0,31	—
34.	30,13	3,15	11,57	25,94	25,77	— 0,17	25,77	— 0,17	25,64	— 0,30	—
35.	30,29	3,38	11,89	26,54	26,45	— 0,09	26,44	— 0,10	26,30	— 0,24	—
36.	30,53	2,93	11,41	26,21	26,15	— 0,06	26,02	— 0,19	25,66	— 0,55	—
37.	30,88	2,95	11,52	27,38	27,24	— 0,14	27,22	— 0,16	27,09	— 0,29	—
38.	28,73	2,73	10,72	25,51	—	—	25,12	— 0,39	—	—	—
39.	30,85	3,53	12,21	27,70	—	—	27,53	— 0,17	—	—	—
40.	31,21	3,00	11,67	27,74	—	—	27,39	— 0,35	—	—	—
41.	27,61	2,93	10,68	25,37	—	—	25,22	— 0,15	—	—	—
42.	27,60	2,93	10,68	25,19	—	—	25,18	— 0,01	—	—	—
43.	28,19	1,30	8,87	23,98	—	—	23,78	— 0,20	—	—	—
44.	28,05	1,50	9,07	23,98	—	—	23,96	— 0,02	—	—	—
45.	32,67	2,98	12,01	28,77	—	—	28,67	— 0,10	—	—	27,50
46.	32,37	1,75	10,46	28,02	—	—	27,99	— 0,03	—	—	27,50
47.	30,17	2,68	11,02	26,64	—	—	26,48	— 0,16	—	—	25,78
48.	30,27	1,10	9,15	25,25	—	—	25,20	— 0,05	—	—	24,80
49.	31,21	2,60	11,19	27,06	—	—	27,06	— 0,00	—	—	25,78
50.	31,80	2,03	10,65	27,30	—	—	27,31	— 0,00	—	—	26,80

noch als zuverlässig gelten können. — Erst bei einer Aufbewahrung von mehr als 3 Tagen nach dem Gerinnen der Milch können diese Differenzen so grosse sein, dass das spec. Gew. des Milchserums nicht mehr für die Beurtheilung der Milch wird herangezogen werden können.

Quantitative Bestimmung der Aldehyde mittelst Hydrazine.

I. Bestimmung des Vanillins.

Von

Jos. Hanuš, Assistent.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Unter die wirksamen Stoffe, derentwegen eine ganze Reihe von Gewürzen in Gebrauch ist, reihen sich auch die Aldehyde. Diese Aldehyde gehören grösstentheils der aromatischen Gruppe an, und zwar sind es vor allen: Vanillin, $C_6H_3(OH).OCH_3.COH$ (1, 3, 4), und Piperonal, $C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2.COH$, beide in der Vanillefrucht (Vanilla planifolia Andrew.), der Zimmtaldehyd, $C_6H_5.CH=CH.COH$, im Zimmt (Cinnammomum ceylanicum Breyne), der Anisaldehyd, $C_6H_4.OCH_3.COH$ (4,1), im alten Fenchel- und Anisöl, Furol im Nelkenöl u. s. w. Da der Werth, besonders der zuerst angeführten Gewürze, der Vanille und des Zimmts, sich nach der Menge der Aldehyde, welche sie enthalten, richtet, zielten die Bemühungen der Chemiker selbstverständlich dahin, Methoden ausfindig zu machen, welche ihre Bestimmung ermöglichten. Eine der bekanntesten Methoden beruht auf der Eigenschaft der Aldehyde, mit schwefligsaurem Alkali Doppel-Verbindungen zu bilden, durch deren Zerlegung vermittelst Säuren, Extraktion mit Aether und Verdampfen des letzteren man die Aldehyde als solche erhalten kann. Diese Methode verlangt, besonders bei der Vanille, grosse Mengen von Aether und der zu prüfenden Vanille. Die zweite, von Benedict und Strache ausgearbeitete Methode[1]) beruht auf der Fähigkeit der Aldehydgruppe, mit Phenylhydrazin sich zu kondensiren. Bei dieser Methode benutzt man zur Kondensation eine bekannte Menge von Phenylhydrazin und bestimmt dann nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Hydrazons jenen Antheil des Phenylhydrazins, der an der Reaktion nicht theilgenommen hat, durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung, indem man das Volumen des Stickstoffes, der dabei entweicht, misst. Aus der Menge desselben berechnet man das unverbrauchte Phenylhydrazin und die Differenz, die dem verbrauchten Phenylhydrazin entspricht, rechnet man auf die Menge des Aldehydes um. Diese Methode giebt nach den Berichten von Schimmel & Co. (1893, 48) befriedigende Resultate bei Benzaldehyd, Kuminol (Kuminaldehyd); beim Zimmt- und Kümmelöl aber

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 1893, **14**, 270.

zu niedrige; in jenem Berichte meinen die Verfasser, dass es vielleicht durch geeignete Abänderungen möglich sein wird, zu besseren Resultaten zu gelangen.

Vanillin allein bestimmt Welmans[1]) durch Titration mit $^1/_2$ alkoholischer N.-Kalilauge in folgender Weise: Zu 1 g Vanillin, welches in 25 ccm Alkohol gelöst wird, fügt man 25 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge, schüttelt durch und titrirt mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück, als Indikator Phenolphtaleïn benutzend; 1 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge = 0,076 g Vanillin. Bei diesem Verfahren ist die Vanillinsäure hinderlich, welche den Farbenumschlag unsicher macht.

Frank Moerk[2]) bestimmt das Vanillin kolorimetrisch bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxydul und überschüssigem Brom.

Da von den angeführten Verfahren keines auf vollständige Genauigkeit Anspruch machen kann, suchte ich auf verschiedene Weise, die Funktion der Gruppen berücksichtigend, welche im Vanillin enthalten sind, eine Methode ausfindig zu machen, welche erlauben würde, Vanillin entweder quantitativ in eine wasserunlösliche Verbindung überzuführen oder aber dasselbe mittelst eines Reagenses von bekanntem Gehalte zu titriren. Die in letzterer Richtung ausgeführten Versuche, das Vanillin durch Jodiren, Bromiren oder durch Oxydation zu bestimmen, führten nicht zum gewünschten Ziele, ebenso lieferten auch die Benzoyl- und Acetylverbindungen, sowie die Bestimmung der Oxalsäure, welche durch Oxydation des Vanillins mit koncentrirter Salpetersäure entsteht, keine richtigen Ergebnisse.

Es wurde daher versucht, auf Grund der Aldehydgruppe Verbindungen mit Hydrazinen, Hydrazone, darzustellen, welche mehr oder weniger krystallinisch und in Wasser unlöslich wären. Um eine möglichst quantitative Ausscheidung des Vanillins herbeizuführen, wurden Hydrazine von höherer Molekulargrösse in Betracht gezogen, sowie Substitutionsderivate des Phenylhydrazins.

Das Vanillin, welches zu den Versuchen benutzt wurde, hatte den Schmelzpunkt 82° C., war vollkommen farblos, in koncentrirter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe löslich und gab mit β-Naphtol in Gegenwart von Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung. Die Titration nach Welmans ergab 99,89 % Vanillin; es war frei von Vanillinsäure.

Benutzt wurden Benzoyl-, Diphenyl-, α-Naphtyl-, β-Naphtyl-, Benzylphenyl- und Diphenylendihydrazin; von den Substituirten wurde das p-Bromphenylhydrazin zur Ausfällung gebraucht.

Zu den quantitativen Versuchen sowohl als auch zur Darstellung der grösseren Mengen von Hydrazonen behufs Analyse wurde eine wässerige Lösung des Vanillins bereitet, da sich die Hydrazone infolge ihrer ganz bedeutende Löslichkeit aus einer alkoholischen Lösung nur unvollständig abscheiden; fü quantitative Versuche wurde eine 0,4 %-ige Lösung des Vanillins angewende

[1]) Pharm. Ztg. 1889, **34**, 634.

[2]) Amer. Journ. Pharm. 1891, **63**, 572; Chem. Ztg. 1892, **16**, Rep. 14.

Phenylhydrazin wurde bei den Versuchen nicht in Betracht gezogen, da sich das Vanillinphenylhydrazon aus der wässerigen Lösung milchig abscheidet und schwer filtrirt werden kann, da es durch das Filter geht und selbst nach langem Stehen sich nur sehr unvollständig absetzt, ganz abgesehen davon, dass dabei das Phenylhydrazin selbst Veränderungen unterliegt. Vanillinphenylhydrazon ist übrigens schon beschrieben als eine Verbindung, welche sich aus alkoholischer Vanillinlösung in silberweissen Blättchen vom Schmelzpunkt 105° abscheidet.

Einige von den übrigen angeführten Hydrazonen waren bislang noch nicht dargestellt worden, weshalb ich bei jedem auch seine physikalischen Eigenschaften und die Formel anführe.

Benzoylhydrazin, $C_6H_5 . CO . NH . NH_2$. Die wässerige Lösung des Vanillins wird durch eine in der Wärme bereitete wässerige Lösung des Benzoylhydrazins nicht sofort gefällt, sondern es scheiden sich erst nach längerer Zeit lange weisse Nadeln in strauchförmigen Aggregaten ab, welche in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Petroläther nur unbedeutend löslich sind. Sein Schmelzpunkt ist 124,5° C. (unkorr.), möge es aus dem Wasser abgeschieden oder aus Alkohol umkrystallisirt sein.

Zur Bekräftigung seiner Formel wurde nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. 0,1815 g der Substanz ergaben durch Verbrennung 16,2 ccm Stickstoff bei 743 mm Barometerstand und 17° C.; es wurde also 10,12 % Stickstoff gefunden, während die Theorie für das Benzoylhydrazon des Vanillins, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, 10,40 % Stickstoff verlangt.

Das Benzoylhydrazon kann nicht zur Bestimmung des Vanillins verwendet werden, da es nicht quantitativ aus der Lösung gefällt werden kann.

Benzylphenylhydrazin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 . CH_2}{C_6H_5} \!>\! N . NH_2$. Die freie Base ist unter gewöhnlichen Umständen flüssig und verwandelt sich erst nach längerer Zeit in einen Krystallbrei weisser langer Nadeln; in Wasser ist sie unlöslich[1]), löslich in Alkohol, weshalb ausnahmsweise eine alkoholische Lösung des Vanillins (50%-iger Alkohol) von gleicher Koncentration angewendet wurde. Das Hydrazon scheidet sich milchig ab und koagulirt erst nach längerer Zeit zu weissen krystallinischen Flocken, welche sich ziemlich leicht absetzen. Da indessen durch Verdünnen mit Wasser beim Auswaschen sich auch das Benzylphenylhydrazin abscheidet, ein Auswaschen mit Alkohol der Löslichkeit wegen aber unzulässig ist, ist auch dieses Hydrazon zur quantitativen Bestimmung nicht geeignet, da es zu hohe Resultate giebt. Es ist in allen früher angeführten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N . NH_2$, verursacht in der wässerigen Vanillinlösung eine milchige Trübung, der Niederschlag setzt sich nur langsam

[1]) Das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins ist in Wasser löslich und werden in anderer Arbeit die Versuche mit ihm durchgeführt.

ab und geht beim Filtriren durch das Filter. Es konnte ebenfalls nicht zur quantitativen Bestimmung verwendet werden.

α-Naphtylhydrazinchlorhydrat, $C_{10}H_7.NH.NH_2.HCl$. Das Hydrazinchlorhydrat löst sich in heissem Wasser, welche Lösung dann zur Fällung benutzt wurde. Es entstand Anfangs eine milchige Trübung, dann schieden sich schwach gelbliche Flocken ab, welche sich rasch zu Boden setzten. Heisse Vanillinlösungen gaben sogleich einen körnigen gelblichen Niederschlag. Das Hydrazon wurde bei 90° C. getrocknet, wobei es eine dunkelbraune Farbe unter gleichzeitigem Zerfall annahm. In den gewohnten Lösungsmitteln ist es löslich und krystallisirt besonders aus Xylol in schönen kugeligen Drusen. Der Schmelzpunkt war nach wiederholter Krystallisation konstant 140° C. (unkorr.), während die gefällte Verbindung bei 132 bis 133° C. schmilzt. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate: 0,1920 g Substanz wurden verbrannt und ergaben 15,6 ccm Stickstoff bei 746 mm Druck und 14° C., was 9,75 % Stickstoff entspricht gegen 9,59 % Stickstoff, welches die Theorie für das α-Naphtylhydrazon des Vanillins, $C_{18}H_{16}O_2N_2$, verlangt.

Zur quantitativen Bestimmung war auch dieses Hydrazon ungeeignet, da die Niederschläge bei der Filtration im Gooch'schen Tiegel anfangs schwer, später für die Flüssigkeit fast ganz undurchlässig wurden, aus welchem Grunde sie auch nicht genügend ausgewaschen werden konnten.

β-Naphtylhydrazinchlorhydrat, $C_{10}H_7.NH.NH_2.HCl$. Die wässerige, in der Wärme bereitete Lösung dieses Reagenses verursacht in der Vanillinlösung einen weissen Niederschlag, der durch Stehen eine schwach bräunliche Farbe annimmt; durch heisse Lösungen entsteht gleich ein schwach brauner, körniger Niederschlag. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Hydrazon in makrokrystallinischen glänzenden Blättchen ab, deren schwach braune Farbe beim Trocknen etwas nachdunkelt. Es löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Xylol. Aus dem letzten Lösungsmittel krystallisirt es in Schuppen, welche zu büschelartigen Aggregaten von etwa 1 mm Durchmesser geordnet sind und eine rosarothe Farbe mit Perlmutterglanz zeigen. Die aus der wässerigen Lösung ausgeschiedene Verbindung schmilzt bei 179° (unkorr.), die aus Xylol umkrystallisirte bei 182° C. (unkorr.).

Bei der Stickstoffbestimmung wurde aus 0,1855 g des Hydrazons durch Verbrennen 15,6 ccm Stickstoff bei 748 mm Druck und 14° C. gewonnen, das ist 9,73 % gegen 9,59 % Stickstoff, welche die Theorie für Vanillin β-Naphtylhydrazon, $C_{18}H_{16}O_2N_2$ verlangt.

Die quantitativen Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: In eine abgemessene Menge der Vanillinlösung wurde eine so grosse Menge β-Naphtylhydrazinlösung hinzugefügt, dass auf 1 Theil Vanillin 2 bis 3 Theile Hydrazin entfielen. Nach 5-stündigem Stehen wurde der Niederschlag in einen bei 100° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen bis das abfliessende Filtrat eine Lösung von salpetersaurem Silber nicht reducirte und schliesslich bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Angewendet Vanillin g	Vanillin-β-Naphtylhydrazon		Gefunden Vanillin g	Differenz	Vanillin gefunden in %
	Gefunden g	Berechnet g			
0,06	0,1135	0,1153	0,0591	— 0,0009	98,44
0,06	0,1165	0,1153	0,0606	+ 0,0006	101,04
0,06	0,1160	0,1153	0,0604	+ 0,0004	100,60
0,072	0,1390	0,1385	0,0723	+ 0,0003	100,50
0,08	0,1545	0,1537	0,0804	+ 0,0004	100,36
0,04	0,0780	0,0772	0,0404	+ 0,0004	101,30
0,04	0,0778	0,0772	0,0403	+ 0,0003	100,80

Durch β-Naphtylhydrazinchlorhydrat lässt sich Vanillin aus der wässerigen Lösung quantitativ fällen, wenn die Ausscheidung des Hydrazons durch das längere Stehen unterstützt wird — 5-stündiges Stehen eignet sich am besten. Bei längerem Stehenlassen wird es durch Oxydationsprodukte des Hydrazins verunreinigt, welche nicht ausgewaschen werden können. Dass die Verunreinigung des durch 5-stündiges Stehen ausgeschiedenen Produktes nur höchst gering ist, zeigt der Schmelzpunkt 179° C., der von dem des reinen Hydrazons nur um 3° abweicht.

Diphenylendihydrazin, $\begin{array}{l} C_6H_4 . NH . NH_2 \\ | \\ C_6H_4 . NH . NH_2 \end{array}$. Das Chlorhydrat dieser Base verursacht in einer Vanillinlösung nach kurzer Zeit orangerothe Niederschläge, aber die Flüssigkeit über denselben bleibt auch nach längerem Stehen trüb. Die Filtration des schmierigen Produktes weist dieselben Schwierigkeiten auf wie beim α-Naphtylhydrazin. Der getrocknete Niederschlag ist braun, bei zu langem Trocknen schwärzlich. Er löst sich schwierig in Alkohol, Aether und Xylol, sehr leicht in Aceton. In der aus Aceton und Xylol umkrystallisirten Verbindung ergab die Stickstoffbestimmung bei 0,1620 g des Stoffes 16,8 ccm Stickstoff unter 741 mm Druck und 16° C., was 11,77 % Stickstoff entspricht, während Vanillindiphenylendihydrazon, $C_{20}H_{20}O_2N_4$, 11,62 % Stickstoff verlangt. Seiner Anwendung zur quantitativen Bestimmung steht im Wege die unbefriedigende Ausscheidung aus der Lösung, baldige Zersetzung des überschüssigen Reagenses, sowie der schnelle Zerfall des Hydrazons bei 90° C.

p-Bromphenylhydrazin, $C_6H_4Br . NH . NH_2$. Die freie Base löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, welche Lösung in der Vanillinlösung anfangs eine milchige Trübung verursacht, welche sich indessen bald in einen krystallinischen Niederschlag verwandelt; in diesem sind Krystallblättchen von ziemlicher Grösse in reflektirtem Lichte durch ihren Glanz bemerkbar. In heisser Lösung scheiden sich diese Schuppen sehr bald aus. Das bei 95 bis 100° C. getrocknete Produkt weist schwach bräunliche Blättchen mit Perlmutterglanz auf, welche schon mit blossem Auge sichtbar sind. Der Schmelzpunkt ist 145°. Das Hydrazon löst sich in Alkohol, aus welchem es in mikroskopischen Schuppen krystallisirt, in Aether, Chloroform und Xylol auf; aus dem letzteren scheidet es sich in makrokrystallinischen Blättchen von starkem Glanze aus. In Petrol-

äther ist es ganz unlöslich. Aus Xylol umkrystallisirt schmilzt es bei 145,5° C. (unkorr.).

Behufs Identificirung wurden Brom- und Stickstoffgehalt bestimmt. Das Brom wurde nach der gewöhnlichen Liebig'schen Methode durch Schmelzen mit Soda und Salpeter bestimmt; um etwaige Verluste durch Destillation zu verhindern, wurde die Schale mit einer anderen bedeckt und das Destillat von Neuem mit Soda und Salpeter geschmolzen. In der Lösung wurde das Brom als Silberbromid ausgeschieden, getrocknet und dann nach der Reduktion im Wasserstoffstrome das Silber gewogen. 0,2490 g Hydrazon ergaben 0,0828 g Silber, was 24,65% Brom entspricht, während die Theorie für das p-Bromphenylhydrazon des Vanillins, $C_{14}H_{13}BrO_2N_2$, 24,92 % Brom verlangt. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1935 g Hydrazon 15,6 ccm Stickstoff bei 737 mm Druck und 16° C., es enthält also die Verbindung 9,10 % Stickstoff gegenüber 8,72 % Stickstoff der Theorie für $C_{14}H_{13}BrO_2N_2$.

Aus dem Schmelzpunkte des aus der wässerigen Lösung gefällten Produktes lässt sich schliessen, dass es ganz rein und frei von Zersetzungsprodukten des Hydrazins ist, es wurde also eine grosse Hoffnung auf quantitative Bestimmung des Vanillins mittelst dieses Hydrazins gelegt. Bei quantitativen Bestimmungen wurden immer auf 1 Theil Vanillin 2 bis 3 Theile des Hydrazins angewendet. Die betreffende Menge des Hydrazins wurde in 50 ccm heissem Wasser gelöst, die heisse filtrirte Lösung in einem Becherglase mit der Vanillinlösung vermischt. Nach 4 bis 5 Stunden klärte sich die Lösung über dem Niederschlage, welcher in einem bei 100° getrockneten und gewogenen, mit Asbest gefüllten Gooch-Tiegel filtrirt wurde. Der krystallinische Niederschlag wurde mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Silbernitrat nicht mehr reducirte, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Die manchmal schwach opalisirenden Filtrate beeinträchtigen die Genauigkeit der Bestimmung keineswegs. Die Ausscheidung des Hydrazons geht besonders gut von statten, wenn die Mischung der Vanillin- und Hydrazinlösung eine Temperatur von etwa 50° C. besitzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Vanillins eignet sich das p-Bromphenylhydrazin ganz vorzüglich, wie die in der nachstehenden Tabelle (S. 537) zusammengestellten Ergebnisse beweisen.

Dabei ist aber nicht zu vergessen, dass die Fällung in wässeriger Lösung vor sich gehen muss. Vor der Bestimmung nach dem Verfahren von Welmans hat diese Arbeitsweise den Vorzug, dass etwa vorhandene Vanillinsäure die Ergebnisse nicht beeinträchtigt, und sie lässt sich überall dort anwenden, wo Vanillin in eine wässerige Lösung übergeführt werden kann, wenn nicht gleichzeitig andere Stoffe mit Aldehydgruppe zugegen sind. Inwiefern sich dieses Verfahren zur Bestimmung des Vanillins in der Vanille eignet, will ich durch weitere Versuche noch erproben, denn es lässt sich erwarten, dass sie sich als einfacher und praktischer erweist als die früher angewendeten Verfahren.

Angewendet Vanillin g	Vanillin-p-Bromphenylhydrazon		Gefunden Vanillin g	Differenz g	Vanillin gefunden in %
	Gefunden g	Berechnet g			
0,04	0,0840	0,0843	0,0398	— 0,0002	99,64
0,04	0,0840	0,0843	0,0398	— 0,0002	99,64
0,04	0,0835	0,0843	0,0396	— 0,0004	99,05
0,044	0,0910	0,0929	0,0431	— 0,0009	98,06
0,048	0,1007	0,1013	0,0476	— 0,0004	99,40
0,048	0,1007		0,0476	— 0,0004	99,40
0,060	0,1255	0,1267	0,0595	— 0,0005	99,06
0,060	0,1260		0,0597	— 0,0003	99,47
0,060	0,1267		0,0600	± 0	100,00
0,060	0,1260		0,0597	— 0,0003	99,47
0,065	0,1345	0,1372	0,0637	— 0,0013	98,03
0,072	0,1520	0,1520	0,0720	± 0	100,00
0,080	0,1695	0,1689	0,0803	+ 0,0003	100,29
0,1000	0,2111	0,2105	0,0997	— 0,0003	99,72

Zu gleicher Zeit wurde auch die Bestimmung anderer Aldehyde ausgegeführt, deren Ergebnisse ich in kurzer Zeit veröffentlichen werde.

Zur Trennung der Oelsäure von anderen ungesättigten Säuren.

Von

K. Farnsteiner in Hamburg.

In dem Märzhefte des „Analyst"[1]) veröffentlicht Lewkowitsch Ergebnisse von Untersuchungen über die Trennung der Oelsäure von den sonstigen ungesättigten Säuren. Neben dem Verfahren Twitchell's hat Lewkowitsch auch meine Angaben über die Abscheidung der Oelsäure als Baryumoleat aus Benzolalkohol[2]) einer experimentellen Prüfung unterzogen; er fand, dass „die beiden Verfahren für quantitative Zwecke praktisch unbrauchbar" sind.

Lewkowitsch stellt zunächst seine mit Leinöl, Leinölfettsäuren, Olivenöl, Kottonöl und Oelsäure erhaltenen Ergebnisse in einer Tabelle zusammen, aus welcher sich ergiebt, dass nach dreimaliger Lösung und Fällung der Barytsalze nur noch geringe Mengen von ungelösten Barytsalzen übrig blieben.

Zunächst vermisse ich in Lewkowitsch's Mittheilung jegliche Angaben über seine Arbeitsweise und über die Beschaffenheit der von ihm untersuchten Oele. Die Ueberschrift der genannten Tabelle — „Results of Farnsteiner's Method" — dürfte wohl nicht als ein genügend sicherer Anhalt dafür zu gelten haben, dass z. B. die Dauer der Krystallisation und die dabei herrschenden Tem-

---

[1]) Analyst, 1900, **25**, 64.

[2]) Diese Zeitschrift 1899, **2**, 9.

peraturen die richtigen waren, ferner ist nicht ersichtlich, in welcher Weise filtrirt wurde und welche Temperatur das zum Nachwaschen verwendete Benzol-Alkohol-gemisch hatte, und schliesslich fehlen alle Angaben über Gewichte und Maasse.

Aus diesen Gründen entziehen sich Lewkowitsch's Ergebnisse einer experimentellen Nachprüfung meinerseits; Lewkowitsch selbst erklärt jedoch seine Misserfolge mit Ergebnissen von Versuchen mit ölsaurem Baryt, nach welchen dieses Salz „in Benzol nicht unlöslich ist und noch viel weniger unlöslich in der vorgeschlagenen Mischung von Benzol und Alkohol". Er theilt über diese Versuche wörtlich (ins Deutsche übertragen) lediglich Folgendes mit:

„Tabelle II."

Baryumoleat, 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht mit 50 ccm Benzol, enthaltend

95 % Alkohol	Erhaltenes lösliches Salz
Kubikcentim. 0,0	Procent 5,3
0,0	14,4
0,5	31,4
1,0	37,17
2,0	57,34
2,0	56,59
2,5	59,94

Ueber die Natur der zu diesen Versuchen verwendeten Oelsäure theilt Lewkowitsch vorher mit, dass dieselbe in der Technik aus Hammeltalg gewonnen war und dass sie die Jodzahl 84,16 aufwies, „somit ungefähr 7,25 % feste Fettsäuren enthielt". Ich lasse vorläufig dahingestellt, ob der Schluss, dass die angewendete Säure nach ihrer niedrigen Jodzahl 7,25 % feste Fettsäuren enthielt, richtig ist, jedenfalls ist die Säure, mit welcher Lewkowitsch gearbeitet hat, auch nicht annähernd reine Oeläure gewesen.

Meine Angaben über die Löslichkeit des ölsauren Baryts in Benzol-Alkohol bezogen sich dagegen auf das Salz der nach Möglichkeit von allen fremden Säuren befreiten reinen Oelsäure — was wohl aus meinen Mittheilungen genügend klar ersichtlich ist. Lewkowitsch hat sich nicht der mit der Herstellung einer solchen Säure verbundenen Mühe unterzogen. Unverständlich ist mir, warum Lewkowitsch sein Barytsalz 1½ Stunden am Rückflusskühler mit Benzol bezw. Benzol-Alkohol gekocht hat. Reiner ölsaurer Baryt löst sich bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol sehr leicht in Benzol auf; hier muss wohl ein Missverständniss vorliegen. Schliesslich muss ich erklären, dass ich den Sinn der „Tabelle II" überhaupt nicht verstehe. Sollen sich die procentigen Angaben auf das mit Benzol bezw. Benzol-Alkohol ausgekochte Barytsalz beziehen, so wird man vergeblich nach einer Angabe über die ursprünglich vorhandene Menge des Salzes suchen, soll dagegen die Tabelle ausdrücken, dass 100 Gewichtstheile Benzollösung 5,3 bis 59,94 Gewichtstheile Barytsalz enthielten, so wäre das eine handgreifliche Unrichtigkeit, wie auch Lewkowitsch's eigene Versuche nach Tabelle I ergeben.

Auch bei diesen Versuchen mit Baryumoleat macht Lewkowitsch keinerlei Angaben über die Dauer der Krystallisation und die Temperatur, bei welcher sie stattfand.

Aus diesen Gründen kann ich nicht anerkennen, dass Lewkowitsch irgend eine meiner Angaben widerlegt oder erschüttert hat, insbesondere wird die Grundlage meiner Untersuchungen, das Verhalten des reinen ölsauren Baryts zu Benzol-Alkohol, durch Lewkowitsch's Untersuchungen garnicht berührt. Lewkowitsch's Schluss, dass seine Versuche mit Oelen deshalb ungünstig ausgefallen sind, weil ölsaurer Baryt nicht genügend schwer löslich ist, ist also in keiner Weise durch seine — an unreinem Salz erhaltenen — Ergebnisse gerechtfertigt.

Dass Lewkowitsch meine Angaben einer kritischen Prüfung unterzogen hat, ist mir in hohem Maasse willkommen; ich kann jedoch die Bemerkung nicht unterdrücken, dass eine Kritik nur dann einen Werth hat, wenn der Kritiker nachweist, dass seine Arbeit gewissenhafter und exakter war als diejenige, welche er verwirft.

Zur Bestimmung der Cellulose.

Erklärung.

Von

Dr. G. Lebbin.

In No. 6 dieser Zeitschrift glaubt Herr C. Beck meiner Antwort auf seine Kritik meiner Rohfaserbestimmungsmethode dadurch begegnen zu müssen, dass er theils auf meine Einwendungen gar nicht eingeht, theils die Diskussion auf neue Fragen zu übertragen versucht.

Ich werde ihm auf diesen Weg nicht folgen und den an der Angelegenheit betheiligten bezw. interessirten Herren das Studium meiner Originalarbeit zum Vergleich mit den Beck'schen Behauptungen überlassen. Zu dem Zwecke erkläre ich mich bereit, auf Erfordern gern Sonderabdrücke, soweit der Vorrath reicht, zu überlassen.

Nur in einem Punkte will ich, was ich bisher für überflüssig hielt, auf einen Irrthum meinerseits hinweisen. Er betrifft die Stärke des Wasserstoffsuperoxyds. In Folge wiederholter unrichtiger Bezeichnung des Lieferanten ist statt 10 % in meiner Arbeit 20 % zu lesen. Da aber unmittelbar dabei steht: „das Wasserstoffsuperoxyd ist das gewöhnliche des Handels“, so hielt ich eine Berichtigung bisher nicht für erforderlich. Die Angabe 10 % (bezw. 20 %) bezieht sich auf Volumprocente. Diese Art der Gehaltsbezeichnung war zur Zeit der Abfassung meiner Arbeit (1896) allgemein gebräuchlich und ist es zum grossen Theil auch heute noch (vergl. die Listen der Drogenhändler). 10 Volumprocente sind gleich 3 Gewichtsprocenten und das ist das Wasserstoffsuperoxyd des Handels.

Vielleicht wiederholt Herr C. Beck damit einige seiner Versuche.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

Paul Fuchs: Ueber den Werth empirischer Aräometertheilungen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 333—341.

Verf. vergleicht die Angaben älterer, noch im Gebrauch stehender Aräometerkonstruktionen mit der modernen rationellen Baumé-Skala und berechnet die denselben zu Grunde liegenden Zahlenwerthe, d. h. die Formel für die Umrechnung der empirischen (willkürlichen) Gradangaben in spec. Gewicht. Er wurde zu dieser Arbeit dadurch veranlasst, dass weder Herstellung noch Kontrole solcher Instrumente ohne Umrechnungsformel möglich ist. Die vom Verf. ermittelten Werthe stimmen mit den in den Arbeiten von Gerlach (Zeitschr. anal. Chem. 1865, **4**, 1) sowie Landolt und Börnstein (Phys. chem. Tabellen 1894, 114) mitgetheilten, die, wie es scheint, vom Verf. übersehen worden sind, vollständig überein. Da diese Umrechnungsformeln (siehe auch Biblioth. f. Nahrungsmittel-Chemie, Bd. III, Instrumente, Leipzig, 1894, Ambr. Barth), wie es scheint, wenig bekannt sind, so sollen dieselben hier angeführt werden. In den Formeln bedeutet d_n die Dichte, und n die Grade des Aräometers; nach denselben sind die Tafeln berechnet, welche Verf. seiner Mittheilung anschliesst, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

1. Neue sogenannte rationelle Skala Baumé . $d_n = \frac{144,32}{144 - n}$.
2. Aräometer von Beck (Laugenprober) . . . $d_n = \frac{170}{170,0 - n}$.
   (für d grösser als 1,000)
3. Aräometer von Cartier . . . . $d_n = \frac{137,61}{137,61 + n}$.
   (für Flüssigkeiten leichter als Wasser)
4. Oelwage nach Fischer . . . . $d_n = \frac{400}{400 + n}$.

Bezüglich des Grad-Aräometers für schwere und leichte Oele (die Theilung von 10—50° gehört dem Instrument für leichte, die von 45—80° dem für schwere Oele an) sind in der Tafel die Beziehungen der spec. Gew. zu den Oelgraden angegeben. Ebenso theilt Verf. noch die Umrechnungstabelle für das Procent-Salinometer (Kochsalz, Gyps, Kalksalpeter, Bittersalz, Chlorcalcium) und für das hunderttheilige Procent-Aräometer für Essigsäure mit. *J. Mayrhofer.*

Heinrich Göckel: Neues Pyknometer, speciell für die Bestimmung des spec. Gew. leichter Flüssigkeiten. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1194—1195.

Werden die gewöhnlichen Pyknometerfläschchen mit leichten Flüssigkeiten in das Temperaturbad gebracht, so müssen dieselben mit Klammern oder durch Beschweren mit Bleiringen etc. vor dem Umfallen geschützt werden. Um solchen Pyknometern eine grössere Stabilität zu geben, werden dieselben mit einem massiven polirten Glasfuss versehen, wodurch noch der weitere Vortheil erreicht werden soll, dass der Pyknometerboden gleichfalls mehr als dies bei flachbödigen Pyknometern der Fall ist mit der Temperirflüssigkeit in Berührung kommt. *J. Mayrhofer.*

O. Wenzky: Zur Prüfung des destillirten Wassers auf Schwefelsäure. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 654.

Verf. beobachtete, dass blaues Lackmuspapier in den beim Verdampfen des Wassers sich bildenden Dämpfen nach kurzer Zeit roth gefärbt wurde, und dass voll

kommen neutrales Wasser beim längeren Erhitzen in offener Schale gleichfalls schwach saure Reaktion annahm, wenn Gas, nicht aber Spiritus, als Wärmequelle diente. Die Ursache ist der Schwefelgehalt des Gases, welcher zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung giebt. Beim Abdampfen über Gasflammen können durch das Kupfer der Bunsenbrenner gleichfalls Spuren dieses Metalles in die Flüssigkeit gelangen. [Obgleich diese Mittheilung wesentlich Neues nicht bringt, so ist es doch gut, wenn wiederholt auf diese Fehlerquellen aufmerksam gemacht wird. Das vom Ref. im Laboratorium benutzte Leuchtgas ist so reich an Schwefelverbindungen, dass die Aussenseite eines Kolbens, der mit warmem Wasser gefüllt über einer kleinen Flamme steht, nach kurzer Zeit mit sehr kleinen Tröpfchen beschlagen ist, die aus koncentrirter Schwefelsäure bestehen. — Ref.] *J. Mayrhofer.*

F. Röhmann und **F. Steinitz:** Ueber eine Methode zur Bestimmung des Eisens in organischen Substanzen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 433—35.

Verff. verwenden zur Zerstörung der organischen Substanz die Neumann'sche Modifikation des Kjeldahl'schen Verfahrens (koncentrirte Schwefelsäure und Ammonnitrat) und bestimmen in der klaren, hellgelbgefärbten Flüssigkeit nach Fällung mit Schwefelammonium das Eisen durch Titration mit Chamäleon. *J. Mayrhofer.*

J. Simber: Lackmustinktur als Indikator. — Farmazeft 1899, **7**, 652; Chem. Ztg. 1899, **23**, Rep. 255.

Käuflicher Lackmus wird 2—3 mal mit 85—90 %-igem Alkohol je eine halbe Stunde ausgezogen, darauf mit etwas Wasser gewaschen, um die in Alkohol unlöslichen Alkalien zu entfernen und dann eine halbe Stunde lang mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt und darauf, um die Bikarbonate zu zersetzen, eine Stunde lang im Sieden erhalten. Alsdann wird verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, von Neuem gekocht, wobei zu beachten ist, dass die Lösung sauer bleibt. Die Lösung wird nun in 2 Theile getheilt, die eine Hälfte mit Ammoniak bis zur Blaufärbung versetzt, die noch saure Hälfte damit vereinigt, der Ueberschuss von Ammoniak durch Kochen entfernt und filtrirt. Das Filtrat wird nun in dem Maasse verdünnt, dass auf 1 Theil Lackmus 10 Theile Wasser kommen. Zwecks Konservirung kann Alkohol oder Thymol zugesetzt werden. *J. Mayrhofer.*

M. Duyk: Ein neuer Indikator für die Alkalimetrie: Perezol. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 464—466.

Verf. empfiehlt die von Altamirano und Armendarez aus dem Rhizom der in Mexiko einheimischen Perezia adnata Gray (dort Pipitzaho genannt) isolirte Pipitzahoin- oder Perezonsäure. (Siehe auch Beilstein, Handbuch organ. Chem. 1883, 1500.) Die schön krystallisirende Säure schmilzt bei 60—70°, sublimirt bei 100° ohne Zersetzung und bildet mit Alkalien violettschwarze, in Wasser leicht lösliche Salze. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol etc., und reagirt ausserordentlich empfindlich auf Alkalien unter Bildung der gefärbten Salze. Die geringen beim Kochen von Wasser in Glasgefässen in Lösung gehenden Alkalimengen, ebenso der Speichel rufen bereits deutliche Färbungen hervor, auch Ammoniak, Anilin etc. und Alkaloïde wirken wie die Alkalien. Umgekehrt werden die gefärbten Salze des Perezols durch verdünnte Säuren zerlegt (Mineralsäuren, auch Kohlensäure und organische Säuren), wobei farblose Lösungen entstehen, sodass dasselbe auch als Indikator für

Säuren zu empfehlen ist, ausgenommen Borsäure, deren saure Eigenschaften erst bei Gegenwart von Glycerin zur Geltung kommen. Borate, Bikarbonate, Monokarbonate und Acetate reagiren alkalisch, die Ammoniaksalze neutral. Die leichte Löslichkeit der Pipitzahoïnsäure in verschiedenen Substanzen und ihre Empfindlichkeit gegen Alkalien lassen dieselbe als Denaturationsmittel gewisser Oele, Margarine u. s. w. geeignet erscheinen. *J. Mayrhofer.*

J. W. Mallet: Analytische Methoden zur Trennung von Eiweissstickstoff von Amid- und Amidosäure-Stickstoff. — Chem. News 1899, **80**, 117, 168 bis 171 und 179—182.

Bei der Untersuchung der Nahrungsmittel wird der Gesammtstickstoff vielfach auf Rohproteïn umgerechnet in den Analysen angeführt; in manchen Fällen ist jedoch eine nähere Angabe der thatsächlich vorliegenden Stickstoffsubstanz nothwendig. Verf. bespricht zunächst die verschiedenen Stickstoffgruppen (mit Angabe der Einzelglieder), wie 1. die eigentlichen Eiweisskörper, einschliesslich der Peptone u. s. w., 2. Gelatine, Chondrin, 3. die Amidoverbindungen (Asparaginsäure u. s. w.), Fleischbasen und Harnstoffderivate etc., 4. die Alkaloïde, 5. und 6. endlich die Ammoniak- und Salpetersäureverbindungen, von welchen für die Beurtheilung der Nahrungsmittel nur die ersten 3 Gruppen zu berücksichtigen, aber unter sich, da ihr Nährwerth ein sehr verschiedener ist, wohl zu unterscheiden sind. Verf. giebt sodann eine kurze Uebersicht über das Verhalten der beiden ersten Gruppen gegen Lösungsmittel, das er in seinen Versuchen zur Herstellung der Lösungen benutzte.

Albumin, Hämoglobin, löslich in kaltem Wasser; Gelatine, Chondrin, löslich in heissem Wasser; Fibrin löst sich theilweise bei langandauernder Einwirkung in einer 10%-igen Kochsalzlösung, reichlicher in einer 4%-igen Sodalösung. Diese Lösung wird vor der Fällung mit Essigsäure angesäuert. Kaseïn wurde gelöst in 1%-iger Natronlauge, die Lösung bis zur beginnenden Koagulation mit Essigsäure versetzt. Zur Lösung von Globulin wurde eine 5%-ige, zur Lösung von Vitellin und Myosin eine 10%-ige Kochsalzlösung benutzt und Syntonin in 0,1%-iger Salzsäure gelöst. Die Lösungen von Albumose wurden durch Digestion von Hühnereiweiss mit Pepsin und einer 0,2%-igen Salzsäure, von Pepton durch Digestion von Blutfibrin mit Trypsin und 0,25%-iger Sodalösung hergestellt.

Zwecks Trennung der einzelnen Stickstoffkörper prüft Verf. zunächst die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Methoden und Reaktionen, welche wir hier nur dem Namen nach anführen können: Dialyse, Behandlung mit salpetriger Säure, Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder saurer Lösung, Behandlung mit Natriumhyperbromit, Verhalten zu Kupferoxydhydrat (Stutzer's Reagens), Alkohol und anderen neuen oder nur selten verwendeten Reagentien wie Phenol, Trichloressigsäure, Formaldehyd in wässeriger Lösung, Azoïmid u. s. w., endlich die Fällung mit Phosphorwolframsäure. Dieses Verfahren bespricht Verf. absichtlich zuletzt, da er alle die vorher erwähnten Methoden und Reaktionen als unbrauchbar kennen gelernt hat. Verf. bemerkt jedoch, dass die Angabe Stutzer's, nach welcher die eigentlichen Eiweisskörper und ihre Derivate durch die Phosphorwolframsäure vollständig von den Fleischbasen u. s. w. getrennt werden könnten, nicht vollständig richtig ist, weil die Löslichkeit dieser Niederschläge in Wasser bei verschiedener Temperatur nicht genügend berücksichtigt wurde. Verf. theilt nach ihrem Verhalten zu dem genannten Reagens die verschiedenen hierher gehörigen Stickstoffkörper in 3 Klassen ein:

a) Es werden selbst aus koncentrirten Lösungen nicht gefällt: Glykokoll, Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Tyrosin und Allantoin.

b) Aus koncentrirten Lösungen in der Kälte fällbar, der Niederschlag löst sich mehr oder weniger leicht beim Erwärmen und entsteht wieder beim Erkalten: Glutamin, Kreatin, Kreatinin, Betaïn, Hypoxanthin, Karnin, Harnstoff und Pepton.

c) Es werden gefällt, die Niederschläge sind in heissem Wasser kaum oder gar nicht löslich: Eieralbumin, Fibrin, Kaseïn, Legumin, Globulin, Vitellin, Myosin, Syntonin, Hämoglobin, Albumose, Gelatine und Chondrin.

Die verschiedenen Körper der Gruppe b) besitzen, wie erwähnt, eine verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser, Verf. giebt dafür folgende Werthe an: Betaïn 1:71 bei 98,2° C., Kreatin 1:107 bei 98,1° C., Kreatinin 1:222 bei 97,9° C., Hypoxanthin 1:98 bei 97,6° C., Karnin 1:132 bei 98,4° C.

Verf. glaubt auf dieses Verhalten der Phosphorwolframsäure-Niederschläge eine geeignete Methode zur Trennung der Amidoverbindungen von den Eiweisskörpern und ihren nächsten Derivaten, nur die Peptone ausgenommen, gründen zu können und beschreibt nun ausführlich das von ihm vorgeschlagene Verfahren, der Einfachheit wegen speciell für die Untersuchung von Fleisch (roh oder gekocht) geeignet; die bei Untersuchung anderer Nahrungsmittel nothwendigen Abänderungen behält Verf. späteren Mittheilungen vor.

Die sorgfältig ausgewählte und genau gewogene Probe wird mit Sand oder Glas zu einem gleichmässig zarten Brei zerrieben und von dieser sorgfältigst durchweichten Masse werden zwei aliquote Theile entnommen. Der eine Theil dient zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs nach Kjeldahl, der andere wird zuerst mit kaltem Wasser digerirt, der Rückstand auf einem stickstofffreien Filter gesammelt und mit Wasser derselben Temperatur erschöpfend ausgewaschen (Filter I). In der wässerigen Lösung finden sich neben Gelatine nach ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in verschiedener Menge die Fleischbasen, das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, auf etwa 90° erhitzt und das entstandene Coagulum auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat davon (2. Filtrat) wird nun mit einer angesäuerten Lösung von Phosphorwolframsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wobei erheblicher Ueberschuss zu vermeiden ist; man fügt dann Sand oder Glaspulver hinzu, durchmischt gut, um etwaige Klümpchen zu zerreiben, und erhitzt Niederschlag mit Flüssigkeit auf 90° C. Sodann wird filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit Wasser gleicher Temperatur ausgewaschen (Filter II). Angenommen dass der Stickstoff in der zu untersuchenden Probe nur in Form der Proteïne und Amidoverbindungen enthalten ist, genügt die Bestimmung des Stickstoffs der Filterrückstände I und II. Durch Subtraktion vom Gesammtstickstoffgehalt berechnet sich die Menge des Amidostickstoffs.

Sind Peptone vorhanden, so empfieht sich deren Ausfällung durch Tannin, in der essigsauren Lösung vor dem Zusatz der Phosphorwolframsäure; die Menge der Proteïne kann man zweckmässig noch im Filtrate (II) vom Coagulum durch Ausfällen mit Zinksulfat nach A. Bömer (Zeitschr. anal. Chem. 1895, **34**, 562 u. diese Zeitschrift 1898, 1, 106) bestimmen. Bei Gegenwart von Gelatine (Suppen, Fleischextrakt etc.) ist die ursprüngliche Substanz zwecks leichterer Extraktion der Amide und Amidosäuren mit heissem Wasser auszuwaschen, während bei Anwesenheit von Stärke heisses Wasser der schlecht filtrirenden, zähen Lösungen wegen zu vermeiden ist.

Für die Berechnung der Stickstoffgruppen aus dem gefundenen Stickstoffgehalte

der einzelnen Fraktionen und Fällungen schlägt Verf. folgende Faktoren vor: Für Eiweisskörper etc. 6,25, für die Fleischbasen und einfachen Amide animalischen Ursprungs in Nahrungsmitteln 3,05, für einfache Amide und Amidosäuren pflanzlichen Ursprungs in Nahrungsmitteln 5,15 und endlich für die stickstoffhaltigen Bestandtheile des unverdaulichen Restes bei Verdauungsversuchen 9,45. *J. Mayrhofer.*

C. C. L. G. Budde und **C. V. Schon**: Ueber eine elektrische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 344—348.

Von dem Gedanken ausgehend, die Kjeldahl'sche Methode derart zu erweitern, dass eine gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente organischer Stoffe ausgeführt werden könne, namentlich dieselbe mit der Ullgren'schen Kohlenstoffbestimmung zu verbinden, versuchten Verff. den elektrischen Strom zur Zersetzung der organischen Substanz zu benutzen und haben in der That Resultate erhalten, welche die Anwendung der Elektrolyse zur Bestimmung des Stickstoffs als praktisch erscheinen lässt. Als Zersetzungsgefäss dient ein Kolben, dessen Boden noch zu einem kurzen, etwa 2 cm weiten röhrenförmigen Ansatz ausgeblasen ist, in welchem neben den Platinelektroden auch die zu zersetzende Substanz und eine Mischung von 4 ccm rauchender und 8 ccm koncentrirter Schwefelsäure eingebracht werden. (Näheres über die ganze Anordnung ist aus dem Original zu entnehmen.) Man verbindet die Kupferdrähte mit einer Stromquelle von 8 Volt Spannungsdifferenz; der anfangs schwache Strom steigt auf etwa 10 Ampère, wodurch die Flüssigkeit stark erwärmt wird, zu langsames Ansteigen der Stromstärke kann durch schwaches Erwärmen beschleunigt werden.

Nach etwa $^3/_4$ Stunden ist die Flüssigkeit klar und etwa die Hälfte der Säure zersetzt oder verdampft (reichliche Bildung von schwefliger Säure), der Rückstand wird mit Natronlauge übersättigt und das Ammoniak wie gewöhnlich abdestillirt u. s. w. Verff. haben bei ihren Versuchen eine 10—15 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure entsprechende Substanzmenge angewendet.

Aus den mitgetheilten Resultaten ist ersichtlich, dass durch diese Art der Aufschliessung bei den Alkaloïden im Gegensatz zur Kjeldahl'schen Methode Zahlen erhalten wurden, die mit den berechneten übereinstimmen, während merkwürdigerweise Harnsäure und Cyansäure weitaus zu niedrige Resultate ergaben. Für cyklische Verbindungen mit mehr als ein Stickstoffatom im Ringe scheint die elektrolytische Zersetzung gleich der Kjeldahl'schen Methode zu versagen.

Das neue Verfahren ist sehr billig, der erforderliche Strom kostet in Kopenhagen nur 1 Pf. pro Analyse, rasch ausführbar ($1^1/_2$ Stunden) und vermeidet die Einführung fremder Stoffe, was manchmal von Werth sein kann.

Versuche haben gezeigt, dass bei Anwendung von koncentrirter Schwefelsäure allein zu niedrige Resultate erhalten werden. *J. Mayrhofer.*

Karl Bülow: Beitrag zur Bestimmung der resorbirbaren Eiweissstoffe in Futtermitteln. — Journ. Landw. 1900, **48**, 1—38.

Der Werth der Methoden der künstlichen Verdauung kann nur durch einen Vergleich ihrer Resultate mit denjenigen des Thierversuchs gemessen werden. Hierbei ist aber der in Magensaft lösliche Theil des Koths in Rechnung zu ziehen, da nur der bei dieser Behandlung ungelöst bleibende Stickstoff mit dem bei der künstlichen Verdauung zurückbleibenden vergleichbar ist. Der Verf. hat die Ergebnisse der Methoden von Stutzer (24-stündige Einwirkung von 250 ccm sauren Magensaftes und 6-ständige

Einwirkung von 100 ccm alkalischer Pankreaslösung) und Kühn (48-stündige Einwirkung von 500 ccm sauren Magensaftes) mit den bei Verdauungsversuchen an Hämmeln erhaltenen Resultaten verglichen und ist hierbei zu den folgenden Schlussfolgerungen gelangt:

Bei der Behandlung der Futterstoffe nach Kühn wird das Maximum der durch Pepsin angreifbaren Eiweissstoffe in Lösung gebracht. Die Kühn'sche Methode ist, wie die Versuche an Wiederkäuern gezeigt haben, daher geeignet, das darmlösliche Eiweiss auf künstlichem Wege zu ermitteln. Die Stutzer'sche Methode dagegen giebt zu hohe Zahlen.

Beim scharfen Trocknen der Futtermittel wird ein Theil der Eiweisskörper in Verdauungssäften unlöslich. Temperaturen von 55—60° dagegen üben keinen nachtheiligen Einfluss aus. Die Unterschiede in der Zusammensetzung des Magensaftes verschiedener Darstellung erwiesen sich sehr gering. Auch der Verf. hat gefunden, dass die nöthige Menge Salzsäure bei der künstlichen Verdauung mit Magensaft auf einmal zugesetzt werden kann. *A. Hebebrand.*

Fr. Bullnheimer und **E. Seitz:** Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2347—2352.

Trotz der Arbeiten Werther's und Luff's (Diese Zeitschr. 1898, **1**, 769) ist der Körper, dessen Existenz in der Fehling'schen Lösung vermuthet und dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_2CuNa_2O_6$ entsprechend angenommen wird, noch nicht isolirt worden. Die von den Verff. in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben zwar eine Anzahl gut krystallisirter Körper, in welchen aber das Verhältniss zwischen Kupfer- und Weinsäure nicht 1:1, sondern 1:2 gefunden wurde. Allerdings erhielten Verff. auch ein Salz $C_4H_2Na_2CuO_6 + 2H_2O$, worüber sie nähere Mittheilungen in Aussicht stellen. Es bestehen also 2 Reihen solcher Salze, welche sie als Kupferoxyd-Alkalimonotartrate und Kupferoxyd-Alkaliditartrate bezeichnen (2 Weinsäure: 1 Cu).

Verff. beschreiben folgende der Gruppe der Ditartrate angehörende Verbindungen: 1. $C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O$; 2. $C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8H_2O$; 3. $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$ und $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$; 4. $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$ und 5. $C_4H_2CuO_6 . Cu(NH_3)_4$. *J. Mayrhofer.*

Otto Ruff und **Gerh. Ollendorf:** Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 3234—3237.

Während die Oxyme meist schwer krystallisirt zu erhalten sind, gelingt es leicht mit Phenylhydrazin oder einem seiner Homologen die Hydrazone zu isoliren, doch darf man dieselben, falls man sie zur Gewinnung reiner Zucker verwenden will, nicht mit Säuren zersetzen. Verff. haben ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Spaltung der Benzylphenylhydrazone durch Formaldehyd beruht. Das Benzylphenylhydrazin wurde bereits von Lobry de Bruyn und van Ekenstein mit Erfolg verwendet, es zeichnet sich vor dem einfachen Phenylhydrazin durch leichte Bildungsweise und Schwerlöslichkeit seiner Hydrazone, und vor anderen substituirten Phenylhydrazinen durch seine einfache Darstellungsweise aus, und arbeitet man nicht in essigsaurer, sondern neutraler alkoholischer Lösung, so erhält man die Hydrazone sofort in ziemlich reinem Zustand.

Verff. beschreiben das l-Xylosebenzylphenylhydrazon und das d-Arabinosebenzylphenylhydrazon, welch letzteres durch seine geringe Löslichkeit in 75 %-igem Alkohol sich vorzüglich zur Trennung der Arabinose von Galaktose, Xylose und Glukose

eignet. Bezüglich der übrigen Hydrazone bestätigen Verff. die Angaben Bruyn's und Ekenstein's mit der Einschränkung, dass der Schmelzpunkt des d-Glukose-Hydrazons bei 165° und nicht bei 150° liegt. Ueber die Hydrazone der Lykose, einer Tetrose, und einer neuen Biose werden Mittheilungen in Aussicht gestellt.

Bei Zersetzung der Hydrazone nach Herzfeld werden stark gefärbte Syrupe erhalten, die durch Kohle nicht entfärbt werden; Verff. verwenden daher statt des Benzaldehyds als Spaltungsmittel Formaldehyd, welcher klare, farblose und beständige Syrupe liefert und mehrmaliges Eindampfen der Lösungen, ohne dass Zersetzung eintritt, gestattet.

Die Spaltung geschieht am besten in folgender Weise: 1 g Benzylphenylhydrazon wird im Reagensglase in 2—3 ccm 30—40 %-iger, frisch destillirter Formaldehydlösung heiss gelöst und im Wasserbade erhitzt. Nach 5—30 Minuten (je nach der Zuckermenge) beginnt sich die Lösung zu trüben, es scheidet sich das Formaldehydhydrazon als schweres Oel ab und nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Nach erfolgter Abkühlung entfernt man durch öfteres Ausäthern das Formaldehydhydrazon und durch mehrmaliges Eindampfen auf dem Wasserbade den Formaldehyd; etwa vorhandener Metaformaldehyd wird durch Lösen des Syrups in absolutem Alkohol entfernt. Man erhält so farblose Syrupe, die soweit die Zucker krystallisirt bekannt sind, nach dem Impfen zu harten Krystallmassen erstarren. *J. Mayrhofer.*

W. Herzog: Einige Kobaltverbindungen der Saccharose und Glykose. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 627—628.

Nach Papasogli und Dupont nimmt eine wässerige Rohrzuckerlösung mit einigen Tropfen Kobaltsalzlösung und Natronlauge im Ueberschuss versetzt eine amethystviolette Färbung an, die ziemlich beständig ist und zur Unterscheidung von Glykose, welche eine blaue, rasch verschwindende Färbung erzeugt, in Honig, Likören, Süsswein u. s. w. verwendbar sein soll (Vierteljahrschr. Nahrungs- u. Genussm. 1895, **10**, 364; diese Zeitschrift 1899, **2**, 254). Nach Verf. ist dies nicht im vollen Umfang der Fall. Die bei Rohrzucker auftretende Färbung wird von der Koncentration der Lösungen, der Art der Kobaltsalze und des Alkalis beeinflusst, besonders was die Beständigkeit der Färbung anbelangt. Am beständigsten sind die Färbungen der Niederschläge aus Kobaltnitrat und Kali- bezw. Natronsaccharat, weniger beständig die mit Kobaltchlorür, am wenigsten die mit dem Sulfat erhaltenen Alkalisaccharate. Die Kalisaccharate liefern in jedem Fall die beständigere Verbindung. Auch auf Zusatz von Ammoniak färbt sich eine Lösung von Zucker und Kobaltsalz violett, der entstehende Niederschlag löst sich wieder, die violette Lösung ist jedoch die beständigste von allen. Durch Säure wird sie zersetzt, die ursprüngliche Färbung kann nicht mehr durch Ammoniak, wohl aber durch Kali- oder Natronlauge hervorgerufen werden.

Aehnliche Reaktionen giebt die Glykose, die entstehende Färbung des Niederschlages geht von violett rasch in dunkelblau über und ist sehr beständig. Auch die Kobaltglykose wird durch Essigsäure in Kobaltsalz, Glykose und essigsaures Alkali zersetzt; mit Ammoniak entsteht gleichfalls eine ähnliche Verbindung, die sich von den Alkaliverbindungen mehr unterscheidet als die analoge Saccharoseverbindung. Färbung bezw. Niederschlag ist intensiv violett, wird beim Kochen dunkler und geht beim Erkalten in schönes Kirschroth über. Auf Säurezusatz tritt Gelbfärbung ein, welche nicht durch Ammoniak, sondern nur durch fixe Alkalien wieder in Blau übergeführt

wird; ein Kobaltglykosat bildet sich hierbei nicht. Diese Farbenreaktionen sind sehr empfindlich, sie treten noch ein bei 0,001 % Zucker, jedoch kann Verf. dieselben nicht als ein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal der beiden Zuckerarten betrachten, und noch weniger sind sie zu verwenden zum Nachweis der Saccharose neben Glykose. *J. Mayrhofer.*

Chapelle: Neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung reducirender Zuckerarten. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 395—98; Chem. Centrbl. 1899, II, 1034.

Die Kupferoxydulniederschläge werden von der Flüssigkeit nicht durch Filtration, sondern durch Centrifugiren getrennt. Das Verfahren ist folgendes: 25 ccm der Kupferlösung werden in den Centrifugenröhren mit der Zuckerlösung gemischt, das Gesammtvolum auf 37,5 ccm gebracht, und dann in einem Chlorcalciumbade bei 110°, 6 Minuten (Glykose) bezw. 10 Minuten (Laktose) erhitzt und centrifugirt. Nach 3—4 Minuten haftet der Niederschlag so fest an der Glaswandung, dass die Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser abgespült, nochmals centrifugirt, die Röhre sodann im Luftbade bei 150—180° getrocknet, was in 5 Minuten geschehen ist, und gewogen. Für das Verhältniss zwischen dem Gewicht x des Zuckers und dem Gewicht y des erhaltenen Kupferoxyduls stellt Verf. die Gleichung $y = Ax^2 + Bx + C$ auf, woraus sich ergiebt:

$y = 2{,}35\,x - 0{,}0025\,x^2 + 3{,}5$ für Glykose,

$y = 2{,}40\,x - 0{,}0025\,x^2 + 2{,}5$ für Saccharose,

$y = 1{,}435\,x - 0{,}0025\,x^2 + 6{,}8$ für Laktose.

Milch, Urin etc. müssen vorher mit Bleisalzlösurg gereinigt und mit Natriumsulfat wieder entbleit werden.

Die Kupferlösung enthält pro Liter: 35 g Kupfervitriol, 92 g Weinsäure, 115 g Natriumhydroxyd und 70 g Kaliumhydroxyd. 100 ccm = 1 g Cu_2O.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Zucker durch alkalische Quecksilberlösung nach Sachsse benutzt Verf. gleichfalls die Centrifuge. Die von ihm benutzte Lösung enthält im Liter: 22,7 g Quecksilberjodid, 40 g Jodkalium, 100 g Kalihydrat. Für die Reduktion stellt er folgende Formeln auf:

$y = 2{,}8\,x - 0{,}005\,x^2 + 8$ für Glykose,

$y = 3{,}75\,x - 0{,}0085\,x^2 + 4{,}3$ für Saccharose.

[Diese Formeln erlauben nur eine sehr annähernde Berechnung des Zuckers, da wie bekannt die Reaktion nicht proportional den Zuckermengen verläuft. Ausserdem wird unter Umständen durch beigemengte organische Substanzen das Gewicht des ausgeschiedenen Kupferoxyduls beeinflusst werden, was ja bekanntlich dazu geführt hat, das ausgeschiedene Oxydul im Luftstrom auszuglühen. — Ref.] *J. Mayrhofer.*

Em. Bourquelot und **H. Hérissey:** Ueber die Bestimmung der Mannose in Gemischen mit anderen Zuckerarten. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 206—209. Vergl. auch Compt. rend. 1899, **129**, 339—341.

Im Verfolg ihrer Untersuchungen über die Zusammensetzung des Eiweisses des Johannisbrotsamens (Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 369 u. 370.) versuchen Verff. das unlösliche Mannosehydrazon zur quantitativen Bestimmung dieses Zuckers zu verwenden.

Versuche mit reiner krystallisirter Mannose, 3 und 1 g in 6 %-iger Lösung, ergaben befriedigende Resultate (gewogen 4,45 und 1,49 g Osazon, berechnet 4,5 und 1,50 g), die Bestimmung von 0,5 g Mannose in halbprocentiger Lösung ergab jedoch zu

niedrige Resultate (0,695 g Osazon statt 0,750). Der Fehler ist jedenfalls durch die Löslichkeit des Osazons veranlasst, weshalb Verff. vorschlagen, in Fällen, in welchen mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird, eine Korrektur für je 100 ccm Lösung von 0,04—0,05 anzubringen. Auch in Gemischen mit anderen Zuckerarten lässt sich in befriedigender Weise nach diesem Verfahren die Mannose bestimmen.

0,8 g Mannose und 1,2 g Galaktose oder Arabinose wurden in 33,2 ccm Wasser gelöst und je mit einer Lösung von 2,4 g Phenylhydrazin, 2,4 g Eisessig in 12 ccm Wasser versetzt und das Gemenge 8 Stunden bei 10° C. stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und nacheinander mit je 10 ccm Eiswasser, Alkohol und Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Osazons wurde in beiden Fällen zu 1,195 gefunden, berechnet 1,200 g.

In einem weiteren Versuche, bei welchem 1 g Mannose und 1 g dextrinenthaltende Maltose in 50 ccm Wasser und dieselbe Phenylhydrazinmischung wie früher angewendet worden war, wurden statt 1,50 g Osazon nur 1,44 g gewogen. Es war daher auch diese Lösung zu verdünnt und ist Voraussetzung für genaue Resultate, dass die Mannoselösung 3—5 % des Zuckers enthält. *J. Mayrhofer.*

D. Crispo: Eine neue schnelle Methode zur Bestimmung der Stärke. — Annal. Chim. anal. 1899, **4**, 789—790.

Verf. benutzt die Eigenschaft der Stärke sich in Kalilauge zu einer ziemlich klaren Flüssigkeit aufzulösen zur polarimetrischen Bestimmung der Stärke. Für die deutschen Polarisationsapparate ermittelt er das Normalgewicht der Stärke zu 10,1732 g. 3,391 g Stärke werden mit Wasser aufgeschlämmt, in einen 200 ccm-Kolben gebracht und unter Schwenken mit 50 ccm 6 %-iger Kalilauge versetzt, zu ³/₄ aufgefüllt und eine Stunde unter öfterem Schütteln auf einem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, bis zur genügenden Klarheit filtrirt (!) und im 200 mm-Rohr polarisirt. Die abgelesenen Grade geben mit 6 multiplicirt den Procentgehalt an wasserfreier Stärke. [Verf., der jedenfalls die über dieses Thema bereits vorhandenen Arbeiten übersehen hat, will dieses Verfahren auch auf die Stärkebestimmung in Futtermitteln anwenden. — Ref.] *J. Mayrhofer.*

Hans Friedenthal: Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen. — Centrbl. Physiol. 1899, **13**, 481—85.

Verf. sucht die den bisherigen Methoden anhaftenden Mängel zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen dadurch zu vermeiden, dass er die Anzahl der durch eine bestimmte Fermentmenge in einer gewissen Zeit entstandenen Moleküle als Ausgangspunkt für die Messung der Fermentwirkung nimmt. Dabei bezeichnet er diejenige Fermentmenge als Fermenteinheit, die in 1 Minute in 1 %-iger Lösung des zu verdauenden Körpers den Gefrierpunkt um 0,1° herabsetzt. Für Substanzen, bei denen das Molekulargewicht der Ausgangssubstanz bekannt ist, wie bei der Inversion des Rohrzuckers, empfiehlt er jedoch als Fermenteinheit diejenige Menge zu bezeichnen, die in der Zeiteinheit in 1 %-iger Lösung des zu verdauenden Körpers die Gefrierpunktserniedrigung gerade verdoppelt.

Um Untersuchungen dieser Art in grosser Zahl und rascher Aufeinanderfolg ausführen zu können, hat Verf. den Beckmann'schen Apparat für die Bestimmun der Gefrierpunktserniedrigung abgeändert. Er hat das Beckmann'sche Thermomete durch ein solches ersetzt, das absolute Grade trägt, und zwar ist es von + 1° bis —5° jeder Grad in 50 Theile, getheilt. Die abgelesene Temperatur giebt direkt die G

frierpunktserniedrigung an. Zu einer Bestimmung sind nur 6 ccm Flüssigkeit nöthig (früher 25 ccm). Der Gefriercylinder trägt keinen Luftmantel, sondern taucht direkt in eine Kältemischung, die ohne Anwendung von Eis und Schnee durch Auflösen von Salzen hergestellt wird (am besten nimmt man Ammoniumnitrat oder Rhodankalium). Ein Versuch, auf diese Weise angestellt, erfordert nur 6 Min. Zeit gegenüber 45 Min. bei den früheren Apparaten. Wärmeschutzmantel und mechanisches Rührwerk sind bei der geringen Dauer eines Versuches völlig entbehrlich. Der Fehler der Bestimmungen mit dem neuen Apparat beträgt etwa 3—5 %. *Max Müller.*

J. Katz: Ein einfacher und billiger Gasentwicklungsapparat. — Pharm. Ztg. 1899, **44**, 852.

Durch den mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche führt ein etwa 7 mm weites Glasrohr bis auf den Boden der Flasche, das mit dem Säurebehälter, einer Medicinflasche, deren Boden abgesprengt ist, mittelst Kork verbunden ist. Durch den zweiten Hals führt gleichfalls ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche, dieses dient dazu, die verbrauchte Säure abzuhebern; durch den dritten Hals führt das Gasleitungsrohr mit Schlauch und Quetschhahn. Die Flasche ist 4—5 cm hoch mit Glasstückchen gefüllt, auf der Oberfläche derselben ruht eine gegen das Heberrohr geneigt erstarrte Paraffinschicht, durch welche die beiden oben erwähnten Rohre hindurchführen, und die als Unterlage für das Gasentwicklungsmaterial dient. *J. Mayrhofer.*

Wilh. Büttner: Vereinfachter Extraktionsapparat. — Pharm. Centrh. 1899, **40**, 781—783.

Verf. hat seinen einfachen Extraktionsapparat (Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genussm. 1893, 8, 448) insofern verändert, als er in den äusseren Cylinder etwa 7 bis 8 cm vom Boden entfernt und statt der früheren Einschnürung 3 Narben anbringt, auf welchen der Einsatzcylinder, der das Extraktgut aufzunehmen hat, aufsitzt (Fig. 29). Dadurch ist so viel Raum zwischen beiden Cylindern gewonnen, dass der längere Schenkel des Heberröhrchens nicht mehr gebogen, sondern gleichfalls gerade sein kann. *J. Mayrhofer.*

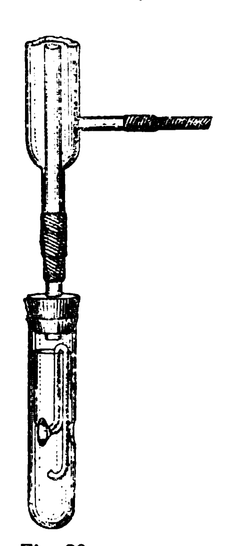


Fig. 29.

O. Lohse: Ueber Asbestfilter. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2142 bis 2145.

Verf. bespricht die Geschichte der Asbestfilter und weist auf die Vorzüge und Nachteile der bislang im Gebrauch stehenden Filter hin, Röhrchen sowohl als Gooch'scher Tiegel. Die bekannten, vielseitig empfundenen Nachtheile veranlassten ihn eine neue Form zu ersinnen und gleichzeitig eine Reihe von Hülfsapparaten zu empfehlen. Die Röhrchen sind 12 cm lang und besitzen im unteren Theile eine lichte Weite von 15 mm, im oberen von 20 mm, der Boden ist mit einem Siebkranz von 7 Löchern, die seitlich angebracht sind, versehen. Die obere Erweiterung des Röhrchens dient als Trichter und zugleich als Widerlager beim Einhängen in ein Exsikkatorgestell (siehe unten). Die Röhrchen werden aus weissem und farbigen Natronglas, wie auch aus bestem böhmischen Glas, mit oder ohne Stopfen hergestellt (Firma Hugershoff in Leipzig). Zwecks Filtration werden dieselben in die Erweiterung eines Trichterrohres,

welches mit den Saugkolben in Verbindung steht, wie solche auch vielfach für die Gooch'schen Tiegel verwendet werden, luftdicht eingesetzt. Um die in den Röhrchen gesammelten Niederschläge in einem Gasstrom bequem glühen zu können, werden die Röhrchen mittelst Stopfen an der Gaszuleitung befestigt, um 2 Röhrchen zu gleicher Zeit glühen zu können, verwendet Verf. ein Gabelrohr.

Als Exsikkator benutzt Verf. ein grosses cylindrisches Gefäss mit einem tischförmigen Einsatz, in dessen durchlöcherte Platte die Röhrchen mit ihrer kropfartigen Erweiterung eingehängt werden können. Dieser Exsikkator kann mit der Hempel'schen Trockenvorrichtung versehen sein. Eine besonders konstruirte Zange dient zum Entfernen gebrauchter Asbestpolster, eine Bürste mit entständigen Borsten zum Reinigen der Röhrchen.

Als Bezugsquelle für kurzfaserigen Asbest empfiehlt Verf. die Firma E. Merck in Darmstadt.

Die Asbestpolster stellt man dar, indem man den feuchten Asbest mit der Zange in die Röhre schiebt und mit einem abgeflachten Glasstab festdrückt; die Höhe des Polsters betrage 10—12 mm und werde vor dem Trocknen bei 150° mit 200 ccm heissem Wasser gewaschen.

Analysenangaben sollen folgen. *J. Mayrhofer.*

Christ. Kob & Co.: Verbesserter Soxhleth'scher Rückflusskühler aus Glas. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 442—443.

Der Kühler, dessen Einrichtung aus Fig. 30 ersichtlich ist, ist nach dem Princip der Soxhlet'schen Kugelkühler konstruirt, nur dass die äussere Kühlung, welche bei Soxhlet durch die Luft des Arbeitsraumes stattfindet und vielfach ungenügend ist, durch eine solche mit Wasser ersetzt wird, wozu das für die innere Kühlung benutzte Wasser verwendet wird. Dasselbe fliesst aber nicht frei über die Aussenseite wie bei Aston (Chem. News 1899, **79**, 217; Chem.-Ztg. 1899, **23**, 165.) ab, sondern ist in eine dritte, über den Kühler gelegte Kugelschale eingeschlossen, so dass der neue Kühler aus 3 koncentrisch übereinander liegenden Kugeln besteht, von welchen die mittlere mit dem Destillationsraum verbunden ist.

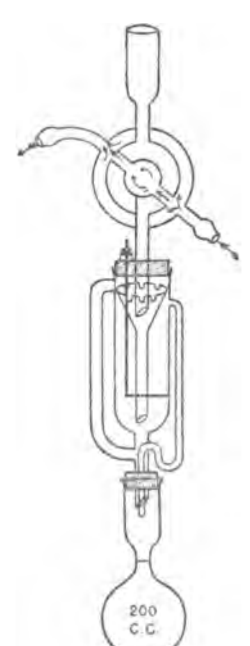


Fig. 30.

Um den Kühler auch als Ablaufkühler für gewöhnliche Destillationszwecke verwenden zu können, ist an demselben ein Vorstoss angebracht um eine bequeme Verbindung mit dem Destillationskolben zu ermöglichen.

Auch beim Ablaufkühler Liebig'scher Form haben Verff. dieses Princip doppelter Kühlung angewendet. [Siehe übrigens Ferd. Evers Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1891, **24**, 3950. — Ref.] *J. Mayrhofer.*

F. Allihn: Ein vereinfachter Bunsenbrenner. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 996—997.

Bei dem ursprünglichen Bunsenbrenner und seinen zahlreichen Modifikationen tritt das Gas durch das seitliche Zuleitungsrohr nicht direkt in das Brennerrohr ein, sondern durch irgend eine Zwischenleitung. Verf. verlegt den Gaseintritt direkt an die Wand des Brennerrohres und zwar an die Stelle, wo das Schlauchstück an das

Brennerrohr angesetzt ist, verengt jedoch dasselbe derart, dass das Gas nur durch eine schiefgebohrte enge Oeffnung in das Brennerrohr einströmen kann, welches unten offen ist und der Luft den nöthigen Zutritt gewährt. Dieser Brenner wird auf einen Fuss aufgeschraubt, kann aber auch ohne Fuss benutzt werden. Der Brenner besteht nur aus zwei Theilen, dem Fuss und dem Rohr, und ist daher leicht zu reinigen; Reparaturen sind fast vollständig ausgeschlossen. Im Ansatzrohr befindet sich in der Axe des schrägen engen Glasröhrchens eine kleine, durch eine Schraube verschlossene Oeffnung, um, wenn nöthig, die Ausströmungsöffnung reinigen zu können. Dieser Brenner kostet ohne Fuss 0,80 mit Fuss 1,00 Mark. *J. Mayrhofer.*

G. Benz: Wasserbad mit Destillireinrichtung in Verbindung mit einem Trockenschrank mit Quecksilberverschluss. — Süddeutsche Chem.-Ztg. 1899, No. 1.

Verf. beschreibt den von der Firma F. A. Wolff & Söhne in Heilbronn a. N. hergestellten Apparat, über welchen günstige Erfahrungen bereits vorliegen. Das Wasserbad bezw. der Dampfkessel ist ein viereckiger Metallkasten, der mit einer Messingplatte verschlossen ist, welche die üblichen mit Einzelnringen verschliessbaren Oeffnungen besitzt. Auf eine dieser Oeffnungen ist ein kleiner Destillirhelm aufgesetzt, der den Dampfraum mit der Kühltonne verbindet. Das Wasserbad steht auf einem Tischchen und wird mit einem Gassparbrenner erhitzt. Die Einrichtung kann auch für Kohlenfeuerung getroffen werden. Ausserdem ist der Dampfraum mit zwei Trockenschränken verbunden, von welchen der eine, wie dies bei Destillirapparaten zumeist üblich ist, zwischen Destillirkessel und Kühlschlange eingeschaltet, auf Temperaturen von etwa 96° erwärmt werden kann. Der zweite Trockenschrank, und das ist das Neue, wird auf andere Weise geheizt. Auf dem Boden des Wasserbades befindet sich ein mehrfach gewundenes Kupferrohr, dessen beide, aus dem Wasserbade hervorragende Enden durch Verschraubungen in den von Gantter (Forschungsber. 1897, 4, 154) beschriebenen Wassertrockenschrank nach Art der Niederdruckdampfheizung einmünden. Die Füllung des Schrankes nebst Rohrleitung geschieht durch das an der aufgesetzten Birne angebrachte Trichterrohr; als Heizflüssigkeit kann Wasser oder Glycerinlösung verwendet werden. Wird das Wasserbad erhitzt, so erwärmt sich die in der am Boden liegenden Schlange befindliche Flüssigkeit und geräth in Cirkulation, wobei die Temperatur des Trockenschrankes etwa auf 95—98° steigt. Ist dies geschehen, so wird der Zuflusshahn geschlossen und eine unter dem Schranke angebrachte Gasflamme angezündet, wodurch, da das Ganze von der Luft abgeschlossen ist, also unter Druck steht, und die Heizflüssigkeit bis auf 115° erwärmt werden kann. Zur Temperaturregulirung dient ein Quecksilbermanometer. *J. Mayrhofer.*

A. E. Shuttleworth: Methode und Apparat zur Veraschung pflanzlicher und thierischer Stoffe. — (Auszug aus der Inaug. Dissert. Göttingen 1899, mitgetheilt von B. Tollens). — Journ. Landwirthsch. 1899, 47, 173—200.

Der Apparat, bezüglich dessen Konstruktion wir auf die Patentschrift (Vergl. unten S. 554) verweisen, soll die gewöhnlichen Fehlerquellen bei Aschenbestimmungen vermeiden helfen, welche Verf. in eingehender Weise bespricht und durch vergleichende Versuche festlegt, in welchen er die Veraschung in gewöhnlicher Weise und mit dem neuen Apparat ausgeführt hat. Als wesentlich zu berücksichtigende Punkte ergeben sich folgende: Bei der nach üblicher Weise kaum zu vermeidenden Ueberhitzung tritt neben Verflüchtigung der Chloride, Schmelzung oder Sinterung der Asche ein, wodurch eine

Umsetzung der freien Kieselsäure (Sand etc.) mit den Aschensalzen u. s. w. veranlasst werden kann, der zufolge solche Aschen nicht mehr vollständig durch Salzsäure aufgeschlossen und die Menge der darin befindlichen Kieselsäure daher nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Rohe Kieselsäure, aus geschmolzener oder gesinterter Asche kann Basen in chemischer Verbindung, wahrscheinlich als Doppelsilikate enthalten. Sinterung und Schmelzung der Asche, selbst wenn bei starker Hitze verascht wird, wird verhindert, wenn das zu veraschende Material mit einer Lösung von essigsaurem Kalk versetzt wird, auch bewirkt dieser Zusatz eine Beschleunigung des Processes. Mit dem vom Verf. angegebenen Apparat und Anwendung von Calciumacetat kann eine Substanz in weniger als 4 Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden, der Apparat bietet ferner den Vortheil, dass die Asche darin, ohne aus der Luft Wasser anzuziehen, gewogen und wenn nöthig die Kohlensäure der Asche, ohne diese aus dem Apparat nehmen zu müssen, in demselben bestimmt werden kann. (Vergl. das folgende Referat und D.R.P. 105053 Seite 554.) *J. Mayrhofer.*

G. M. Tucker: Ein neuer Apparat zur Herstellung von Pflanzenaschen für die Analyse. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2083—85.

Verf. verbessert den Apparat von Shuttleworth (siehe oben), indem er die Luft in den Apparat nicht einpresst, sondern aus demselben ansaugt, so dass die austretenden Gase durch Wasser gewaschen werden und etwa mitgerissene Stoffe sich darin absetzen können. Durch diese Abänderung wird der Apparat von Shuttleworth nicht nur verbilligt und vereinfacht, sondern es ist auch die Kontrole darüber, ob Verflüchtigungen stattgefunden haben, ermöglicht.

Der Apparat (Fig. 31) besteht aus einem Platinkessel (a) mit gut schliessendem Deckel, welcher zwei Oeffnungen besitzt, eine centrale mit angelöthetem auf den Boden des Platinkessels gehenden Rohr (b), durch welches der Platinrührer (c) führt und einer etwas seitlich gelegene Oeffnung (e), an welcher ein Platinrohr (f) befestigt ist. Dieses Platinrohr ist mit Schlauch in ein Glasrohr gefügt, welches in eine kleine Gaswaschflasche (g) aus Platin oder Glas führt, in der sich etwas Wasser befindet. Eine Platinkappe (d), welche die Oeffnung (e) lose verschliesst, verhindert das mechanische Verstreuen der Asche durch den Luftstrom. Mit einem Aspirator wird während der Verbrennung durch die Waschflasche und den Platintiegel Luft gesaugt. Platinkessel und Rührer haben der gleichmässigeren Erhitzung der Wände wegen konische Form erhalten. Das Erhitzen geschieht wie bei Shuttleworth zuerst im Sandbade und nachher auf einer durchlöcherten Asbestplatte (h) über freier Flamme. *J. Mayrhofer.*

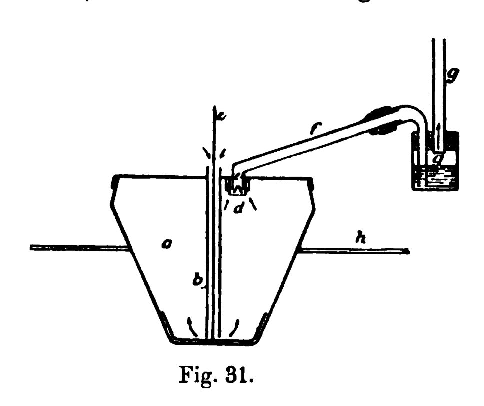


Fig. 31.

Armand Gautier: Absorptions- und Waschflasche für Gase. — Bull. Soc. Chim. 1900 [3], **23**, 141—144.

Mit dem beistehend abgebildeten Apparat (Fig. 32) hat der Verf. sehr gute Resultate bei der Analyse der Rauchgase erhalten. So absorbirten z. B. 8 ccm Kalilauge (spec. Gew. 1,3) in diesem Apparat die Kohlensäure besser, als ein Liebig'scher Kaliapparat mit

5 Kugeln und damit verbundener 80 cm langer, mit Perlen gefüllter Röhre, welche mit Kalilauge befeuchtet waren. Das Aethylen lässt sich in diesem Apparat leicht mit rauchender Schwefelsäure, das Acetylen mit Bromjod in wässriger Lösung, das Kohlenoxyd mit ammoniakalischem Silbernitrat oder Palladiumchlorür, selbst in Gegenwart sehr grosser Mengen anderer Gase, zur Absorption bringen. Ferner bietet der Apparat den Vortheil, dass er jeder Zeit leicht auf einer analytischen Waage gewogen werden kann.

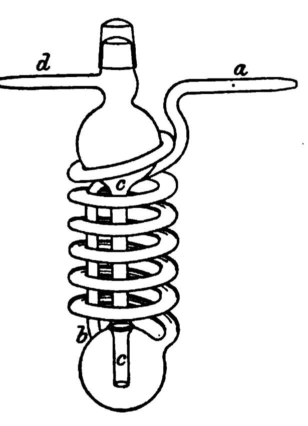


Fig. 32.

Das zu untersuchende Gas tritt durch die Röhre a bei b in die untere Kugel, welche mit dem Absorptionsmittel gefüllt ist, und drückt einen Theil desselben in das Schlangenrohr, welches an der Verbindungsstelle mit der Kugel eine sehr enge Oeffnung hat, damit das Gas gezwungen ist, in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit zu steigen. Das Schlangenrohr mündet in die obere Kugel, von wo die in dieselbe gedrückte Flüssigkeit durch das 8—10 cm lange Rohr c wieder in die untere Kugel gelangt, während das gewaschene Gas durch d entweicht. Es findet in dem Apparat eine fortwährende Cirkulation und gründliche Waschung des Gases statt, indem immer neue Mengen der Absorptionsflüssigkeit mit dem Gas in Berührung kommen. *A. Hebebrand.*

Otto N. Witt: Neue Apparate. — Chem. Ind. 1899, **22**, 509. Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 357.

1. Modificirter Centrifugalrührer nach Witt. Der vom Verf. angegebene Rührer (Vierteljahresschr. Nahrungsm. 1893, 8, 321) ist nicht brauchbar, um Flüssigkeiten verschiedenen spec. Gewichtes, die sich nicht mischen, oder feste Körper, die leichter als die Flüssigkeiten sind, in welchen sie vertheilt werden sollen, homogen zu verrühren. Der zu diesem Zwecke konstruirte neue Rührer enthält ebenfalls das kleine birnförmige Gefäss, welches aber mit dem bauchigen Theil nach unten, mit seiner abgeschnittenen Spitze nach oben gerichtet ist. In die untere zugeschmolzen Kuppe ist ein starkwandiges Glasrohr eingesetzt, welches da, wo es aus der abgeschnittenen Spitze heraustritt, an einen Glasstab von gleichem Durchmesser angelöthet ist. Es entsteht so um die Achse des Rührers herum eine ringförmige Spalte, welche als Saugöffnung dient. Die durch diese hereinstürzende Flüssigkeit wird in derselben Weise wie beim alten Rührer aus den 4 in dem bauchigen Theil der Birne angeordneten Auswurflöchern radial ausgeschleudert. Der Rührer arbeitet in entgegengesetzter Weise wie der alte. Bedingung für richtige Wirkung ist rasche Bewegung, etwa 5000 Umdrehungen in der Minute.

2. Filtrirvorrichtung von Witt. Um beim Filtriren mit der Saugpumpe das Filtrat in einem beliebigen Gefässe direkt auffangen zu können, empfiehlt Verf. eine Anordnung, die zwar nicht neu, aber praktisch ist. An den unteren Theil eines Exsikkators ist seitlich das Saugrohr angeschmolzen, in dem tubulirten Deckel desselben ist der Trichter eingeschliffen. In den cylindrischen Untersatz können beliebige Gefässe eingesetzt werden. *J. Mayrhofer.*

E. W. Lucas: Laboratoriums-Notizen. — Pharm. Journ. 1899, [4], **9**, 623.

Es werden mehrere kleine Vorrichtungen beschrieben, wie sich solche den jeweiligen Umständen anpassend in verschiedensten Abänderungen in den Laboratorien vorfinden.

1. **Filtriren unter Druck.** Wenn nur ganz geringe Mengen Filtrat vorhanden sind, so sind die Filtrirkolben in der That ihrer Grösse wegen unpraktisch. Man hilft sich daher in mancherlei Art, indem man den Trichter wie gewöhnlich in den Saugkolben einführt in welchen ein Reagensgläschen auf irgend eine Weise so festgehalten wird, dass das Filtrat in dem kleinen Gläschen aufgefangen werden kann. Verf. verwendet als Saugkolben ein gewöhnliches Pulverglas mit eingeschnürtem Hals; auf der Einschnürung liegt lose eine Korkplatte, in welcher ein Reagensgläschen steckt, in dem oberen Theil des Halses ist ein zweifach durchbohrter Stopfen, Trichter und Saugrohr eingesetzt. Je nach den Umständen benutzt Verf. als Filtermaterial ein mit Asbest an den Trichter gut eingesetztes poröses Thonstück; soll unter bestimmtem niederen Druck filtrirt werden, so schaltet er zwischen Pumpe und Trichter bezw. Saugflasche ein T-Stück ein, dessen nach abwärts gerichteter Schenkel in Quecksilber taucht.

2. **Erhitzen des Aetherkolbens bei Fettextraktion.** An einer Blechbüchse geeigneten Inhaltes (etwa Konservenbüchse) sind nahe dem Boden und dem oberen Rand zwei Röhrchen angesetzt, durch das untere wird von einer in sicherer Entfernung sich befindenden Kochflasche Wasserdampf in die Büchse geleitet, welcher die Erhitzung der Extraktionsflüssigkeit bewirkt. Die Blechbüchse besitzt einen Blechdeckel mit ziemlich weitem Rohraufsatz, in welchen mittelst eines passenden in 2 Hälften zerschnittenen Korkes der Flaschenhals fest eingesetzt werden kann. *J. Mayrhofer.*

C. G. Hopkins: Die elektrische Glühlampe als Quelle für Wärme bei der Aether-Extraktion. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1899, **21**, 645.

Stanislaus Epstein: Ein neues Wasserstrahlgebläse für Niederdruck. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1899, **2**, 497—498.

Patente.

W. C. Heraeus in Hanau: Platinapparat zur Aschebestimmung. — D.R.P. 105053 vom 16. September 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 811.

Der Platinapparat (Fig. 33) hat den Zweck, die Veraschung organischer Substanzen in einfacher Weise ohne grösseren Zeit- und Substanzverlust zu ermöglichen. Derselbe besteht aus einem Gefäss f mit einem in ein cylindrisches centrales Halsstück auslaufenden Deckel d, welcher noch einen äusseren Deckel b trägt. Durch die Mitte dieses Halsstückes führt ein Rührerschaft, der aus einem unteren Theil e und einem oberen Theil c zusammengesetzt ist. Der obere Theil c trägt eine runde Scheibe mit nach unten und oben überstehendem Rande, welche nach unten einen Deckel für das Halstück d, nach oben eine Rinne bildet, welche mit Wasser gefüllt wird.

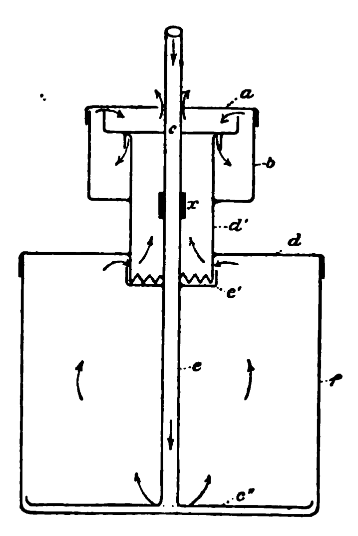


Fig. 33.

Die in das Gefäss f mündende Oeffnung des Halsstückes wird durch eine oben am Theil e des Rührerschaftes befindliche Scheibe abgeschlossen, während ein Deckel a, welcher über den Mantel b greift, den oberen Abschluss bildet.

Bei der Veraschung wird unter fortwährendem Rühren Luft durch den hohlen Rührerschaft auf die Substanz geleitet. Die dabei entweichenden Dämpfe nehmen ihren Weg in der in der Figur angegebenen Pfeilrichtung, wobei etwa verflüchtigte mineralische Bestandtheile in dem vermittelst der mit Wasser gefüllten Rinne kalt und feucht gehaltenen oberen Theile des Aufsatzes wieder verdichtet werden, so dass ein Substanzverlust vollends ausgeschlossen ist.

Johannes Michael Erhard Riedel und **Otto Frederik Johannes Grahl** in Fort Wayne, Indiana, V. St. A.: Filtrirtrichter. D.R.P. 110 011 vom 12. März 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 711.

Bei diesem Filtrirtrichter wird einerseits das Anlegen des Filtrirpapiers an die Trichterwandungen vermieden, andrerseits ein Verstopfen des Trichterhalses durch die Spitze des Filters verhindert. Dies wird dadurch erreicht, dass zwischen dem eigentlichen Trichterkörper und dem Abflussrohr des Trichters, welcher der ganzen Länge nach mit Längsrippen und mit zwischen diesen befindlichen kurzen Längs- und Diagonalrippen versehen ist, eine kugelartige Erweiterung angeordnet ist, so dass an der Stelle, an welcher die tiefen Längsrippen zusammentreffen, eine Verengerung vermieden wird. Die Längsrippen sind abwechselnd bis an das obere und untere Ende der Erweiterung durchgeführt. *O. Oelker.*

Gewürze.

Carl Mann: Ueber quantitative Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 124.

Die zu prüfenden gemahlenen Gewürze wurden mit Bimssteinstückchen gemischt und im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde im graduirten Cylinder aufgefangen, mit Kochsalz gesättigt und mit Rhigolen ausgeschüttelt, welches alles ätherische Oel aufnimmt. Ein aliquoter Theil des Rhigolens wurde abpipettirt und im Wägegläschen durch Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes zur Verdunstung gebracht. Durch die hierbei entstehende Temperaturerniedrigung wird ein Verflüchtigen des ätherischen Oeles möglichst verhindert. Indem man die abgesaugte, mit Rhigolendämpfen geschwängerte Luft durch eine nicht leuchtende Gasflamme leitet und diese auf solche Weise karburirt, kann man den Moment beobachten, in dem alles Rhigolen verdunstet ist. Man stellt nun die Saugpumpe ab, schliesst das Wägeglas und wägt. Aus der gefundenen Menge ätherischen Oeles berechnet man unter Berücksichtigung der angewandten Substanzmenge und der abpipettirten Menge der Ausschüttelungsflüssigkeit den Procentgehalt an ätherischem Oele. *H. Röttger.*

A. L. Winton, A. W. Ogden und **W. L. Mitchell:** Chemische Zusammensetzung reiner Gewürzproben und Gewürzfälschungsmittel. — 23. Jahresbericht der Connecticut Agric. Experim. Stat. für 1899. 2. Theil. Nahrungs- und Futtermittel. New Haven. Conn. 1899, 100—105.

Ueber den 1. Theil dieser verdienstvollen Arbeit berichteten wir in dieser Zeitschrift 1899, **2**, 939. Dort sind auch die Methoden der Untersuchung aufgeführt. Dem 2. Theile entnehmen wir umstehende Tabelle (S. 556 u. 557), welche das Untersuchungsergebniss von 25 ganzen Gewürzproben und von 2 Fälschungsmaterialien enthält. *H. Röttger.*

Jos. Vanderplanken: Verfälschung der Muskatnüsse. — Ann. Pharm. 1900, **6**, 1; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 31.

Neuerdings im Handel vorkommende gefälschte Muskatnüsse werden in der Weise hergestellt, dass man ein Gemisch von pulverisirten schlechten Nüssen mit erdigen Substanzen in eine Form presst. Beim Durchschneiden der Nüsse sieht man, dass jede vegetabilische Struktur fehlt. Behandelt man die Nuss drei Minuten mit kochendem Wasser, so wird sie weich und lässt sich zwischen den Fingern zerreiben. Der Aschengehalt beträgt 11—18 %, der der echten Nuss 2—3 %; die gefälschten Nüsse sind im Allgemeinen schwerer. *H. Röttger.*

Nähere Bezeichnung der Gewürze etc.	Gewicht von 100 Körnern	Wasser	Asche			Aetherextrakt	
			Gesammtasche	in Wasser löslich	in Salzsäure unlösl.	flüchtig	nichtflüchtig
	g	%	%	%	%	%	%
Schwarzer Pfeffer[1]							
Mangalore	8,57	11,61	4,23	2,19	0,19	1,50	9,08
Singapore	5,25	11,50	3,70	1,42	0,20	1,44	7,49
Malabar	5,74	9,47	3,45	2,26	0,09	1,04	6,10
Weisser Pfeffer[1]							
Coriander oder Aleppy	4,21	9,47	1,05	0,25	0,04	0,55	7,28
Tellicherry	6,67	11,13	0,97	0,22	0,00	0,64	6,68
Paprika							
Ungarischer	621,0	8,77	6,45	5,05	0,11	1,12	7,74
Cayennepfeffer							
Chili Colorado	180,0	15,96	6,19	5,13	0,04	0,36	15,45
Natal	112,0	13,58	5,51	4,57	0,07	0,85	16,00
Nepaul	50,8	5,71	6,07	4,54	0,05	0,85	20,46
Zanzibar	4,45	5,18	6,13	4,29	0,15	0,56	15,63
Ingwer							
Gebleichter Jamaika (gekalkt)	—	9,72	5,28	2,60	0,24	1,25	2,47
Gewaschener Jamaika	—	10,11	3,18	2,24	0,15	0,97	2,58
Gebleichter Cochin (gekalkt)	—	9,14	4,99	3,52	0,09	1,60	3,61
Zimmt							
Ceylon, extra fein	—	6,54	5,23	1,62	0,07	1,94	1,73
Cassia-Zimmt							
Penang	—	7,04	4,53	2,03	0,08	5,84	3,07
Travencore	—	8,06	5,72	1,81	0,00	4,18	1,14
Malabar	—	8,57	4,80	1,79	0,03	3,25	1,30
Nelken							
Penang	10,78	7,91	5,44	3,30	0,04	19,71	5,12
Bencoolen	9,88	6,73	6,00	3,80	0,03	20,09	5,14
Muskatnüsse							
Braun Penang 54s	944,0	7,69	1,85	0,85	0,04	5,03	31,26
- - 80s	572,0	9,40	1,88	0,76	0,00	2,64	34,80
Macis							
Mit der Hand gesammelt	—	10,71	1,56	0,87	0,02	5,79	23,30
Penang	—	9,41	1,67	0,92	0,03	8,65	21,23
Banda	—	7,82	1,74	1,00	0,00	10,80	23,82
Batavia	—	8,89	2,49	1,26	0,21	13,03	22,00
Verfälschungsmaterial							
Extrahirte Cubeben	—	5,60	10,38	6,32	0,77	1,32	8,[illegible]8
- Piment	—	7,69	4,50	2,59	0,00	0,42	6,07

[1]) Das Litergewicht betrug bei schwarzem Pfeffer: 574, 530 bezw. 570 g; bei weissem

Alkohol extrakt %	Fehling'sche Lösung reducirende Substanzen nach der Inversion, berechnet als Stärke %	Stärke nach der Diastasemethode %	Rohfaser %	Gesammtstickstoff weniger Stickstoff im nichtflüchtigen Aetherextrakt × 6,25 %	Stickstoff: Gesammt-Stickstoff %	Stickstoff: im nichtflüchtigen Aetherextrakt %	Theile Stickstoff in 100 Theilen nicht flüchtigem Aetherextrakt
9,97	—	34,93	10,00	11,87	2,24	0,35	3,46
8,54	—	33,19	10,58	12,06	2,21	0,25	3,29
6,94	—	44,83	9,68	12,56	2,26	0,24	3,86
8,05	—	57,60	4,54	12,44	2,31	0,31	4,25
7,55	—	60,41	3,94	12,12	2,24	0,28	4,18
21,24	—	3,93	22,59	14,56	2,33	—	—
30,42	—	1,38	13,93	11,94	1,91	—	—
24,95	—	—	19,12	16,81	2,69	—	—
23,78	—	1,46	24,25	14,87	2,38	—	—
19,92	—	1,46	27,65	14,62	2,34	—	—
						Kaltwasserextrakt	Kalk (Ca O)
3,31	—	61,76	2,72	9,19	1,47	15,47	1,33
2,61	—	56,31	2,43	11,12	1,78	15,85	0,13
3,53	—	64,18	3,42	6,06	0,97	7,72	1,61
16,73	22,86	—	33,26	4,56	0,73	—	—
6,07	23,76	—	20,09	4,75	0,76	—	—
12,02	22,05	—	20,69	4,25	0,68	—	—
11,97	23,22	—	22,27	4,50	0,72	—	—
15,92	—	2,25	8,74	6,31	1,01	—	—
15,23	—	2,62	9,60	6,12	0,98	—	—
10,49	—	30,09	2,40	6,19	0,99	—	—
11,71	—	26,16	2,70	7,12	1,14	—	—
24,72	—	24,19	2,57	5,87	0,94	—	—
26,04	—	31,61	3,22	6,06	0,97	—	—
27,02	—	27,17	3,10	6,81	1,09	—	—
27,07	—	22,68	4,01	7,87	1,26	—	—
10,82	—	8,55	27,64	11,25	1,80	—	—
8,64	—	7,42	22,89	6,44	1,03	—	—

Pfeffer 588 und 650 g.

H. Röttger.

F. Ranwez: Analyse von künstlichen Muskatnüssen. — Ann. Pharm. 1900, **6**, 1; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 31.

Verf. hat die im vorstehenden Referat (S. 555) beschriebenen verfälschten Muskatnüsse genauer untersucht. Die Grösse und äussere Form der Nüsse ist derjenigen der echten Nüsse ähnlich, Geruch und Geschmack sind nicht normal. Die organoleptischen Eigenschaften lassen hier im Stiche, allein ein einfacher Schnitt durch die Nuss genügt, besonders unter Zuhülfenahme des Mikroskopes, um die Fälschung zu entdecken. Reine (nicht mit weissem Pulver bestäubte) falsche Nüsse ergaben bei der Analyse folgende Zahlen, gegenüber echten Nüssen (nach König):

	Falsche Nüsse	Echte Nüsse
Feuchtigkeit	11,09 %	7,38 %
Asche	11,34 -	2,70 -
In Salzsäure unlösliche Asche	3,90 -	— -
Aetherextrakt (Muskatbutter)	15,42 -	34,27 -
Aetherisches Oel	1,76 -	3,05 -
Cellulose	8,24 -	9,92 -

Verfasser untersuchte auch selbst reine Muskatnüsse und erhielt

	Ganze Nüsse			Gepulverte Nüsse	
Feuchtigkeit	15,53 %	14,54 %	15,47 %	8,59 %	9,09 %
Asche	1,72 -	3,29 -	2,73 -	1,78 -	4,88 -
Aetherextrakt (Muskatbutter)	31,38 -	33,40 -	37,62 -	39,60 -	32,02 -

Vergl. auch den Ministerialerlass in Preussen unten S. 590.

H. Röttger.

F. Ranwez: Verfälschung des Muskatpulvers durch die Muskatschalen. — Ann. Pharm. 1900, **6**, 139; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 149.

Verf. fand bei der Analyse verschiedener Muster von Muskatpulver eine anormale Zusammensetzung. Unter dem Mikroskope wurden zahlreiche Theilchen von holzartiger Beschaffenheit beobachtet, welche nicht vom Muskatkern herrühren konnten, weshalb die Pulver in pharmakognostischer und chemischer Hinsicht weiter untersucht wurden. Die holzartigen Theilchen entstammten den Muskatschalen.

Verf. giebt einige Analysen von reinem Muskatpulver und von solchem, dem das Pulver von Schalen beigemengt ist, sowie eine Analyse der Schalen allein. Bei dem verfälschten Pulver ist der Gehalt an Cellulose bedeutend erhöht, der Fettgehalt im Verhältniss zur Menge der beigemengten Schalen verringert. Auch Stärke und ätherisches Oel dürften im verfälschten Pulver eine Verminderung erfahren. *H. Röttger.*

William C. R. Kynaston: Untersuchung von Cayenne-Pfeffer. — Chem. News 1900, **81**, 109; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 87.

Verf. fand bei der chemischen Untersuchung von 3 Proben Cayenne-Pfeffer folgende Zahlen:

	Gemahlene Chillies	Gemahlener japanischer Cayenne-Pfeffer	Cayenne-Pfeffer von bekannter Reinheit (Marktwaare)
Feuchtigkeit	9,90%	8,90%	9,12%
Aetherextrakt	21,08 -	20,91 -	20,97 -
Alkoholextrakt	9,54 -	10,43 -	15,12 -
Holzfaser	22,09 -	25,30 -	17,96 -
Gesammt-Asche	6,27 -	6,50 -	5,66 -

	Gemahlene Chillies	Gemahlener japanischer Cayenne-Pfeffer	Cayenne-Pfeffer von bekannter Reinheit (Marktwaare)
Unlösliche Asche	1,22%	1,51%	1,10%
Sand	0,11 -	0,06 -	0,16 -
Alkalinität der Asche als K_2O	1,79 -	1,91 -	1,53 -
Procentgehalt der Alkalinität als K_2O in der Gesammtasche	28,55 -	29,38 -	27,03 -

H. Röttger.

H. Lemke: Die Kultur der Vanille in Mexiko. — Tropenpfl. 1900, 130; Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 262.

William Stair Weakley: Safran und einige Fälschungsmittel desselben. — Amer. Journ. Pharm. 1900, **72**, 119—125.

Tabak.

J. Behrens: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Tabakpflanze. — Landw. Vers.-Stat. 1899, **52**, 213—246 und 431—454.

In Fortsetzung seiner Arbeiten über den Tabak (Landw. Vers.-Stat. 1895, **46**, 163) berichtet der Verf. zunächst über seine Untersuchungen der Umstände, welche die Zugfestigkeit und Geschmeidigkeit des Tabaks bedingen, Eigenschaften, welche besonders der zu Um- und Deckblatt bestimmte Tabak haben muss. Es zeigte sich, dass der sogenannte „todte“ Tabak weniger Wasser, wasserlösliche Stoffe, Wachs und besonders weniger Aepfelsäure enthielt als die normalen Blätter. Diese Erscheinung ist auf die Behinderung der Assimilation durch Beschattung in erster Linie zurückzuführen. Es empfiehlt sich daher auch aus diesem Grunde für den Tabak eine grössere Pflanzweite, um dem Lichte überallhin den Zutritt zu ermöglichen.

Der Einfluss der Düngung auf das Faulen des Tabaks bildete den Gegenstand der weiteren Untersuchungen des Verfassers. Nach der Meinung von Fachleuten soll der mit künstlichem Dünger, besonders Chilisalpeter, gezogene Tabak weit mehr zum Faulen neigen als anderer. Die diesbezüglichen Versuche des Verf. haben diese empirisch gefundene Thatsache bestätigt. Der geerntete Tabak hat, während er am Dach zum Trocknen hängt und später bei der Fermentation Gelegenheit zum Faulen. Nach früheren Untersuchungen des Verf. (Zeitschr. f. Pflanzenkrankheiten **3**, 82; Centrbl. Bakteriol. II. Abth., 1896, **2**, 525) ist zu unterscheiden zwischen Pilzfäule und Bakterienfäule. Die erstere wird besonders bewirkt durch den grauen Traubenschimmel (Botrytis cinerea) und die Sclerotinia Libertiana, welche besonders das Faulen am Dach hervorrufen. Die Untersuchungen des Verf. über die Beziehungen zwischen der Pilzfäule und den künstlichen Düngemitteln (Kalisalzen und Salpeter) haben nun das nachstehende Resultat ergeben: Die Fäulnissorganismen können nur gedeihen, wenn und solange der Wassergehalt des Tabaks einen bestimmten minimalen Werth, der für Botrytis bei etwa 30% liegt, überschreitet. Die Salzdüngung hat in erster Linie zur Folge, dass die für die Trocknung am Dach nothwendige Zeit eine längere ist, womit die Gefahr eines Ausbruchs und Umsichgreifens der Fäulniss grösser wird. Ferner kommt in Betracht, dass die mit Salzen gedüngten Blätter ein etwas günstigeres Nährsubstrat für Fäulnisserreger bilden.

Des Weiteren berichtet der Verf. über Untersuchungen betreffend die Braunfärbung des Tabaks. Für die Werthschätzung des Tabaks ist die Färbung von allerhöchster Bedeutung. Der Sitz der Braunfärbung ist das Mesophyll. Im dachreifen

Blatt ist das Protoplasma der Mesophyllzellen mit braunem Farbstoff imprägnirt; im fermentirten Blatt kommen dazu noch die von Schimper und von Molisch erwähnten gelbgefärbten Sphärokrystalle. Die Braunfärbung scheint auf der Oxydation eines Chromogens zu beruhen, das aber im frischen Blatt noch nicht vorhanden ist, sondern sich erst beim Trocknen bildet. Das Chlorophyll scheint bei der Braunfärbung keine Rolle zu spielen, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Abspaltung des Chromogens aus einem Glykosid erfolgt. Die Gegenwart eines solchen (oder mehrerer) sowie von Emulsin wurde vom Verf. nachgewiesen.

Die vom Verf. zur Erforschung der Ursache der „Mauche" genannten rostartigen Erkrankung des Tabaks angestellten Versuche haben ein positives Resultat nicht ergeben. Organismen sind mit grosser Wahrscheinlichkeit nicht die Ursache der Krankheit. Dagegen hat sich gezeigt, dass der Boden der Saatbeete der Träger der Mauche ist, woraus für die Praxis folgt, dass der Schädigung, wo sie auftritt, relativ leicht durch Wechsel der Saatbeete, bezw. der Erde in den Saatbeeten abgeholfen werden kann.

Am Schlusse seiner Mittheilungen theilt der Verf. einige Beobachtungen und Resultate von Anbauversuchen mit, welche mit spontanen Varietäten des Tabaks vorgenommen wurden. Hierbei hat sich gezeigt, dass die spontan aufgetretene sogen. Hirschzungenform des Tabaks in hohem Grade erblich ist. Aus den Versuchen ist zu folgern, dass die Auswahl von Pflanzen mit vorzüglicher Blattform und sonstigen guten Eigenschaften eine der wichtigsten Maassregeln bildet, um den Tabakbau auf seiner Höhe zu erhalten. Die Versuche, aus den Seitentrieben der Nicotiana tabacum normale Tabakpflanzen zu erziehen, missglückten. *A. Hebebrand.*

Oscar Loew: Sind Bakterien die Ursache der Tabakfermentation? — Centrbl. Bakteriol. II. Abth., 1900, **6**, 108—112.

Das fermentirende Tabakblatt übt auf Fäulnissmikroben eine auffallend ungünstige Wirkung aus; ein inficirtes Stück Fleisch in ein solches Blatt gewickelt, zeigte nach mehreren Tagen keine Fäulnisserscheinungen. Der in fermentirtem Tabak vorhandene Ammoniakgehalt ist daher nicht auf einen Fäulnissvorgang zurückzuführen. Beim Fermentiren des Tabaks wirken nach der Ansicht des Verf. überhaupt Mikroorganismen nicht mit, sondern diese Art Gährung, bei welcher sich das specifische Tabakaroma bildet, ist der Wirkung der in den Tabaksblättern vorhandenen oxydirenden ungeformten Fermente zuzuschreiben. Wohl finden sich in den fermentirenden Tabakhaufen einzelne Mikroben, besonders Bacillus subtilis, dieselben bilden aber keine Kolonien und keinen Belag. Die Verwendung Bakterien enthaltender ammoniakalischer Flüssigkeiten zur Beförderung der Fermentation ist in Amerika nicht im allgemeinen Gebrauch. Viele Fabrikanten verwenden hierzu frisch bereitete Lösungen von kohlensaurem Ammoniak. Der Ammoniakgehalt der fermentirenden Tabakblätter rührt wahrscheinlich von zersetztem Nikotin her. *A. Hebebrand.*

H. Thoms: Ueber die Rauchprodukte des Tabaks. — Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1900, **10**, 19—30.

Der Verf. hat bei der Fortsetzung seiner Arbeiten (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 79[?]) über die Rauchprodukte des Tabaks in Berichtigung früherer Mittheilungen gefunden, dass im Tabakrauche auch Blausäure, wenn auch in einer für den Organismus nicht in Betracht kommenden Menge, enthalten ist. Die Rauchprodukte wurden bei diesen Versuchen in einer Anzahl von Absorptionsgefässen, die mit Natronlauge, Schwefel-

säure, Blut und Watte gefüllt waren, aufgefangen. Zur Bestimmung des Nikotins erwies sich die Methode von C. C. Keller (Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1898, 8, 145 bis 152; diese Zeitschr. 1899, 2, 523) als am zweckmässigsten. Auch mit Hülfe von Kaliumwismuthjodid kann man, wie der Verf. gefunden hat, das Nikotin vom Ammoniak trennen. Des Weiteren ergaben die Versuche des Verf., dass beim Verrauchen der sogenannten Patentcigarren, in denen das Nikotin nach dem Verfahren von Gerold unschädlich gemacht sein soll, dasselbe dennoch zum grössten Theil unzersetzt in den Tabakrauch gelangt. *A. Hebebrand.*

Fr. Wahl: Ueber den Gehalt des Tabakrauchs an Kohlenoxyd. — Pflüger's Archiv 1899, 78, 262—285.

Ueber die Bedeutung und Menge des Kohlenoxyds im Tabakrauche gehen die Ansichten der Forscher auseinander. Der Verf. giebt eine Uebersicht über die einschlägige Litteratur und theilt dann seine eigenen Versuche mit Cigarren und Pfeifentabak und deren Resultate mit. Das beim Rauchen gebildete Kohlenoxyd wurde durch Kupferchlorür absorbirt und nach Hempel gasanalytisch bestimmt. Beim Verrauchen der Cigarren und des Tabaks mit Hülfe eines Aspirators, wobei ungefähr dieselben Luftmengen der Pfeife und der Cigarre zugeführt wurden, ergaben sich 1,3 bis 2,2 % Kohlenoxyd beim Tabakrauch und 2,9 bis 4,0 % beim Cigarrenrauch. Beim Sammeln des Rauches vom Verf. selbstgerauchter Cigarren und Pfeifentabaks über einer Quecksilber- oder Wassersäule, wobei das Ausstossen der Exspirationsluft soviel wie möglich vermieden wurde, ergaben sich für den Tabakrauch 2,0 bis 2,7 % und für den Cigarrenrauch 5,7 bis 7,6 % Kohlenoxyd. Der Verf. berechnet unter der Annahme, wonach eine Cigarre höchstens 5000 ccm Rauch mit 500 ccm Kohlenoxyd liefert, dass in einem Zimmer von 64 cbm Rauminhalt schon 20 Cigarren geraucht werden müssen, ehe man den mit Bestimmtheit nachzuweisenden Procentsatz von 0,0156 Kohlenoxyd erhält. Vierstündiges Verweilen in einem stark mit Tabakrauch geschwängerten kleinen Zimmer hatte weder für den Verf. noch für Kaninchen üble Folgezustände, geschweige denn Vergiftungserscheinungen verursacht. Bei den nach diesen Versuchen geschlachteten Kaninchen war das Kohlenoxyd im Blut spektroskopisch nicht nachzuweisen, wohl aber nach der Gerbsäureprobe. Diese letztere besteht darin, dass man eine gesättigte Lösung von Tannin in gleichen Mengen zu natürlichem wie auch zu Kohlenoxydblut von derselben Verdünnung hinzufügt. Hierbei behält letzteres seine rosarothe Farbe noch Jahre lang, während das natürliche Blut schon nach wenigen Stunden schmutzig grau wird.

Der Verf. schliesst aus seinen Untersuchungen, dass man vom hygienischen Standpunkt aus, was den Kohlenoxydgehalt des Tabakrauches angeht, von einer Schädlichkeit des Rauchens unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht wohl reden kann. *A. Hebebrand.*

Gährungserscheinungen.

E. Buchner und **R. Rapp:** Alkoholische Gährung ohne Hefezellen. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 2086—2094.

Verff. behandeln einige Detailfragen, welche mit der zellenfreien Gährung zusammenhängen. Bei fraktionirtem Auspressen zerriebener Hefe zeigen die zuerst erhaltenen Partien viel geringere Gährkraft, wahrscheinlich deshalb, weil sie durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnnt sind. Da die letzten Partien von ausgepresstem Saft sogar besonders starke Gährkraft bewiesen, entsteht die Ver-

muthung, dass möglicherweise nicht alle in den Hefezellen vorräthige Zymase sich im wässrigen Zellsaft gelöst findet, sondern vielleicht ein Theil erst in Folge der Wasserzusätze beim Auspressen in Lösung geht. Beim Filtriren von Presssaft durch Biskuitporzellan ist eine ausserordentlich rasche Abnahme der Gährkraft bereits von der ersten zur zweiten Partie nachweisbar. Von dem Phänomen von Sirotinin (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1898, 31, 209) liess sich nichts bemerken.

Für Rohrzucker sind bei Toluolzusatz und 23° C. Koncentrationen von 15—30% nahezu gleich günstig; wie weit dieses Resultat durch das gleichzeitige Spiel der verschiedenen Enzyme des Presssaftes von Zymase, Invertase und proteolytischen Enzymen bedingt ist, für welche vielleicht verschiedene Optima gelten, lässt sich nicht beurtheilen. Verff. schlagen vor, als Gährkraft eines getrockneten Presssaftes die Gewichtsmenge Kohlendioxyd zu bezeichnen, welche 1 g des Presssaftes gelöst in 7 ccm Wasser unter Einhaltung einer bestimmten, angegebenen Versuchsanordnung und einer bestimmten Temperatur, in 24 Stunden liefert. Eine starke Beeinflussung der Gährversuche durch den Presssaft allein ist nicht zu befürchten.

Eine geringe Gährwirkung gegenüber Stärke ist bereits früher konstatirt; die neuen Versuche, bei erhöhter Temperatur angestellt, haben auch nicht mehr Kohlensäure geliefert. Es mangelt demnach der untergährigen Bierhefe ein diastatisch wirkendes Enzym in ausreichender Menge. Sogenannte lösliche Stärke und Dextrin verschiedener Herkunft werden durch Presssaft zum Theil ziemlich lebhaft vergohren.

Trauben- und Fruchtzucker werden durch Hefepresssaft gleich schnell vergohren; hierin schien ein gewisser Gegensatz zum Verhalten von lebender Hefe zu bestehen, denn letztere sollte nach mehreren Autoren Glukose rascher als Fruktose vergähren. Zur Klarstellung haben Verff. frische Münchener untergährige Bierhefe unter denselben Bedingungen einerseits auf Trauben-, andererseits auf Fruchtzucker einwirken lassen und nahezu gleiche Kohlendioxydzahlen erhalten. Die gegentheiligen Ergebnisse früherer Forscher mögen ihren Grund zum Theil darin haben, dass dabei Gemenge der beiden Kohlenhydrate gleichzeitig mit Hefe in Berührung gebracht wurden, wobei dann Glukose (vielleicht wegen ihrer labileren chemischen Natur) zuerst verschwand, oder sie sind auf die besondere Natur der verwendeten Hefenrassen zurückzuführen.

Verff. kommen zum Schluss noch auf die unregelmässige Wirkung von Arsenitzusatz zurück und glauben nun, die verschiedenen Beobachtungen auf die gleiche Ursache zurückführen zu können. Während durch Verdünnen des Presssaftes mit einem Volumen Wasser die Gährkraft nicht wesentlich herabgesetzt wird, sinkt dieselbe bei gleichzeitigem Zusatz von 2% Kaliummetarsenit fast auf Null; wird dagegen nur 1% Arsenit zugegeben, so ist wieder die Abnahme der Gährwirkung keine sehr starke. Die Erhaltung der Gährkraft hängt demnach bei Arsenitzusatz von dem quantitativen Verhältniss zwischen Pressstoffen und Arsenit ab. Voraussichtlich mussten es die Eiweisskörper sein, welche die Zymase durch eine Art von Schutzwirkung gegen den schädlichen Einfluss des Arsenits schützen; in der That haben zwei ausführliche Versuchsreihen gezeigt, dass es einen grossen Unterschied bedingt, ob der Presssaft mit Wasser verdünnt wird oder mit Hefepresssaft, welcher durch kurzes Erhitzen gährunwirksam gemacht wurde, oder mit Blutserum; in beiden letzteren Fällen wirken 2% Arsenit viel weniger schädigend.

Man wird wohl annehmen müssen, dass die schädliche Wirkung des Arsenits auf die Zymase in einer Art chemischer Bindung besteht, dass aber bei Gegenwart

von geeigneten Eiweisskörpern das Arsenit zuerst mit diesen in Reaktion tritt und die Zymase verschont.

Auch Zuckerzusatz übt eine ähnliche Schutzwirkung aus; es zeigte sich, das 2% Kaliummetarsenit den Presssaft vollständig unwirksam machen, sobald man den Zuckerzusatz 2 Stunden verzögert; bei gleichzeitigem Zusatz von Zucker und Arsenit tritt dagegen lebhafte Gährung ein. Auch hier ist wohl eine Art Bindung zwischen Zucker und Arsenit anzunehmen, wodurch letzteres gehindert wird, sich auf die Zymase zu stürzen.

Glukose erwies sich, im Gegensatz zu früheren Versuchsergebnissen, durch Presssaft bei Arsenitzusatz vergährbar. Die angeführten Versuche verdienen vielleicht insofern Interesse, als sie zeigen, welch mannigfache Gift- und Schutzwirkungen schon für einfache Enzyme bestehen; wieviel komplicirtere derartige Vorgänge mögen sich erst bei lebenden Organismen, am Thierkörper abspielen. *H. Will.*

R. Albert: Ueber künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2372—2374. — Vergl. auch das folgende Referat.

Der bei der Herstellung aus untergähriger Bierhefe der Berliner Versuchsstation für Brauerei gewonnene Hefepresssaft stand trotz gleicher Herstellungsweise, an Gährwirkung meist bedeutend gegen den von E. Buchner und R. Rapp aus Münchener Hefe gewonnenen zurück. Verf. suchte daher durch zweckmässige Behandlung der Hefe eine Steigerung des Zymasegehaltes herbeizuführen. Bei der Verarbeitung nach Hayduck regenerirter Hefe auf Presssaft übertraf der erhaltene Rest stets den ausder ursprünglichen Hefe sehr bedeutend an Gährkraft; in vielen Fällen erwies er sich noch gährwirksamer als der Münchener.

Ein längeres Stehenlassen der Hefe mit der Nährlösung sowie Herabsetzung der Temperatur während der Gährung beeinflusst den Erfolg nicht. Unterbricht man hingegen den Process, bevor die Gährung beendigt ist, so wird die Gährkraft des Saftes erheblich vermindert. Die Hefe, welche zur Zeit ihrer höchsten Gährthätigkeit auf Presssaft verarbeitet wird, liefert den gährschwächsten Saft. Nach 15 Stunden Regenerationsdauer wird eine Zunahme und nach 24 Stunden ein Maximum an Gährkraft des Saftes erreicht. Während der höchsten Gährthätigkeit ist also ein geringerer Zymasevorrath in der Hefezelle anzunehmen, als nach Ueberschreitung des Höhepunktes. Steigert man den Gehalt der Nährlösung über 8% Saccharose, so lässt sich eine weitere Zunahme des Saftes an Gährkraft erzielen. Nach Hayduck erstreckt sich bei dem Regenerationsprocess die Veränderung lediglich auf die Zusammensetzung des Zellinhaltes der ursprünglich verwendeten Hefemasse. In Uebereinstimmung mit dieser Erfahrung konnte Verf. nachweisen, dass in den einzelnen Stadien des Regenerationsvorganges die Zahl der glykogenhaltigen Zellen sehr verschieden gross war. Nach 4 Stunden ist eine Zunahme an Glykogen noch kaum festzustellen. Nach 8 Stunden erwies sich etwa ein Drittel aller Hefezellen als stark glykogenhaltig, nach 24 Stunden ist nahezu sämmtliches Glykogen wieder verschwunden. Unterbleibt das Durchleiten von Luft während der Gährung, so ist die Glykogenzunahme noch erheblicher, nach 8 Stunden zeigt etwa die Hälfte aller Zellen die Jodreaktion, nach 24 Stunden ist aber auch hierbei kaum noch eine glykogenhaltige Zelle zu finden.

Verf. ist der Anschauung, dass sich die künstliche Anreicherung der Hefezellen, an gährwirksamer Substanz eher mit der Enzymtheorie als mit der Plasmahypothese in Einklang bringen lasse. *H. Will.*

R. Albert: Erfahrungen bei der Herstellung von Hefepresssaft aus untergähriger Bierhefe der Versuchs- und Lehrbrauerei zu Berlin. — Wochenschrift Brauerei 1899, 16, 485—488.

Wenngleich nach den bisherigen Beobachtungen sich alle untergährigen, im Brauereibetrieb verwendeten Hefen zur Herstellung von gährkräftigem Presssaft eignen, war doch vorauszusehen, dass die verschiedene Herkunft und Beschaffenheit der Hefe sich auch in der Zusammensetzung und in dem Verhalten des Presssaftes geltend machen würde. Verf. theilt seine Erfahrungen mit, welche er bei der Verarbeitung von untergähriger Bierhefe, wie sie im Betrieb der Versuchs- und Lehrbrauerei zu Berlin abfällt, gewonnen hat. Schon die ersten Pressversuche lieferten gährwirksamen Saft, der jedoch an Ausbeute sowohl als an Gährkraft hinter dem aus Münchener untergähriger Hefe erhaltenen erheblich zurückblieb. Vergleicht man die Schlusszahlen der bei den Gährversuchen nach Meissl erhaltenen Zahlen, so ergeben sich sehr grosse Schwankungen hinsichtlich der Gährkraft des Saftes, woraus hervorgeht, dass selbst Hefe, welche derselben Bezugsquelle entnommen ist, von sehr wechselndem Gehalt an Zymase sein kann. Selbst die höchsten hier erreichten Zahlen stehen noch hinter den von E. Buchner und R. Rapp mit Münchener Presssaft erreichten zurück. Der mittelst Wasserzusatz erhaltene zweite Antheil der Pressung ist gährschwächer; bezüglich der spezifischen Gewichte ergaben sich keine erheblichen Differenzen.

Die Abnahme der Gährkraft des Saftes beim Lagern erfolgt sehr schnell. Noch weit erheblicher war jedoch der Verlust an Gährkraft beim Eintrocknen des Presssaftes. Trotz genauer Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln wurde aus recht gährwirksamem Saft eine völlig unwirksame Trockensubstanz erhalten. Durch 3—4-monatliches Lagern hat die Trockensubstanz nicht weiter an Gährkraft eingebüsst. Die starke Abnahme der Gährkraft sowohl beim Lagern des frischen Saftes als auch beim Eindampfen lässt auf einen verhältnissmässig hohen Gehalt an sehr wirksamen proteolytischen Enzymen schliessen, welche die Zymase rasch zerstören.

Neutralisation des stark sauer reagirenden Presssaftes bis zur schwach alkalischen Reaktion vermindert die Gährkraft noch mehr als ohne Sodazusatz. Setzt man hingegen Anfangs nur soviel Soda zu, dass der Saft noch schwach sauer und erst nach dem Eindicken neutral reagirt, so war die Abnahme der Gährkraft gleich der des nicht mit Sodazusatz eingedampften Produktes.

Wie aus den mitgetheilten Gährkraftbestimmungen von mit pulverisirtem Thymol eingedampftem Presssaft hervorgeht, ist die Abnahme der Gährwirkung trotz Thymolzusatz noch eine recht erhebliche, obgleich ein ungünstiger Einfluss unverkennbar ist.

Im Presssaft konnte Ameisensäure nachgewiesen werden. Im Filtrat von Silberniederschlag befindet sich ausserdem noch eine beständige Silberverbindung, welche sich beim Erkalten abscheidet und auf die Anwesenheit höherer Fettsäuren schliessen lässt. Die Anwesenheit von Ameisensäure im Presssaft findet Verf. auffällig[1]). Die reducirende Eigenschaft frischen Presssaftes ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit freier Ameisensäure zurückzuführen.

---

[1]) Vergl. die Angaben über das Vorkommen von nicht unbeträchtlichen Mengen von Ameisensäure und ameisensaurem Aethyl-Aether in allen Würzegährungen bei Rayman und Kruis, Mittheilung der Versuchsstation für Spiritusindustrie in Prag, 1894, Heft 1. — Ref.

Hayduck fand, dass im Brauereibetrieb unbrauchbar gewordene Hefe die Fähigkeit, Würze in normaler Weise zu vergähren, dadurch wieder erlangt, dass man sie eine an stickstoffhaltigen Substanzen arme Zuckerlösung vergähren lässt. Es erschien daher von Interesse, festzustellen, in welcher Weise sich diese Regeneration der Hefe auf die Beschaffenheit des daraus gewonnenen Presssaftes geltend macht.

Eine durch Regeneration erfolgte, nicht unerhebliche Anreicherung der Hefe an Zymase wurde bei einer grossen Zahl von Versuchen stets bestätigt; gleichzeitig hat Verf. festgestellt, inwiefern durch geeignete Modifikationen von Hayduck's Verfahren sich noch günstigere Resultate erzielen liessen. Eine Herabsetzung der Temperatur ist nicht von Einfluss, dagegen äussert sich eine Steigerung des Zuckergehaltes sehr bemerkenswerth. In noch auffallenderer Weise ändert sich der Zymasegehalt des Presssaftes, wenn man den Regenerationsprocess unterbricht, bevor die Vergährung der Zuckerlösung beendigt ist. Zur Zeit der höchsten Gährthätigkeit der Hefe ist sie am zymaseärmsten; mit Abnahme der Gährung ist eine Steigerung des Zymasegehaltes verbunden, und nach 24 Stunden hat derselbe ein Maximum erreicht; längeres Stehenlassen ist ohne Einfluss.

Die Gährkraft lebender Hefe reiner Zuckerlösung gegenüber scheint weniger von ihrem augenblicklichen Zymasegehalt als von ihrem mehr oder minder grossen Wachsthumsvermögen und der Fähigkeit, neue Zymase zu bilden, abhängig zu sein. Die stickstoffreiche Hefe wächst in einer Zuckerlösung wahrscheinlich auf Kosten ihres eigenen Stickstoffgehaltes sehr rasch, während die stickstoffarme Hefe, in Folge von Stickstoffmangel, im Wachsthum gehemmt wird.

Jedenfalls spricht die Möglichkeit, die Hefe durch veränderte Ernährungsweise an Zymase anreichern zu können, mehr für die von E. Buchner vertheidigte Enzymtheorie als für die Plasmahypothese, man müsste denn annehmen, dass es verschiedene Arten von Plasma giebt. Dass der Regenerationsprocess einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Zellinhaltes ausübt, liess sich leicht durch die Jodreaktion nachweisen. *A. Will.*

M. Cremer: Ueber Glykogenbildung im Hefepresssaft. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, 32, 2062—2064.

Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Presssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt. Ueberlässt man den Presssaft 6—12 Stunden sich selbst, so schwindet diese Glykogenreaktion. Verf. hat nun solchen glykogenfreien bezw. -armen Presssaft mit 10 und mehr Procent gährungsfähigem Zucker versetzt und nach 12 bis 24 Stunden wieder untersucht. In 4 Fällen trat die Glykogenreaktion wieder auf. Das beste Resultat erhielt Verf. nach Zusatz von 30% Schering'scher Lävulose und ca. 60-stündiger Versuchsdauer. Das neu aufgetretene Glykogen zeigt als besondere Eigenthümlichkeit geringere Opalescenz als das im ursprünglichen frischen Presssaft vorhandene; die letztere kann auch fehlen.

Für die Theorie der Vorgänge im Presssafte dürfte Folgendes sich ergeben: Lebt der Presssaft in irgend einer Weise, so sind die Versuche des Verf. ohne Weiteres verständlich. Enthält er aber nur gelöste Substanzen, so zwingen dieselben zur Annahme synthetisirender Enzyme. Auf alle Fälle kann im Presssafte über die Glykogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden. Dies ist nicht unwichtig mit Rücksicht auf die früher vom Verf. geäusserte Meinung, dass möglicherweise die Dextrose (bezw. Derivate derselben) allein zu gähren vermöge. *H. Will.*

A. Wróblewski: Ueber den Buchner'schen Hefepresssaft. — Centrbl. Physiol. 1899, **10**, 284—297.

Verf. verwendete zu seinen weiteren Studien und für beinahe alle in der vorliegenden Mittheilung angeführten Angaben gepresste Reinkultur-Bierhefe der Wiener Brauer-Akademie.

Formaldehyd hebt die Gährfähigkeit des Saftes auf. Nach dem Versetzen des Saftes mit neutraler Lösung des salzsauren Hydroxylamins wird die Reaktion nach einiger Zeit sauer und es entsteht ein Niederschlag, wobei die Gährfähigkeit des Saftes erlischt; das geschieht nach dem Zusatz von 1,0 % des Reagenses. Das Gährvermögen der lebenden Hefe wird durch den Zusatz von 0,7 % salzsauren Hydroxylamins fast aufgehoben. Bei Einwirkung des letzteren wird wahrscheinlich die Säure frei und wirkt auf die Zymase ein.

Nach dem Zusatz von 3,4 bezw. 5 % Natriumnitrit entstand bald lebhafte Gasentwicklung. Es entwickelte sich jedoch kein Kohlendioxyd, sondern reiner Stickstoff, der durch die Reduktion des Nitrits entstanden war. Daraus ist ersichtlich, dass der Hefesaft aus den Nitriten freien Stickstoff zu entwickeln vermag, dass er in Bezug auf die Nitrite denitrificirend einwirkt. Da im Hefesaft neben den reducirenden Stoffen noch Amidosäuren und kleine Mengen von Ammonsalzen vorhanden sind, so erklärt sich die denitrificirende Wirkung des Saftes als ein einfacher chemischer Vorgang.

Der gekochte und von den koagulirten Proteïnstoffen abfiltrirte Saft entwickelt nach Zusatz von Nitrit reichliche Mengen freien Stickstoffs. Da nach dem Zusatz grösserer Mengen des Nitrits zum gährenden Safte fast keine Kohlensäureentwicklung stattfindet, so folgt daraus, dass die Gährfähigkeit des Saftes durch das Nitrit aufgehoben wird.

Auch die lebenden Hefezellen sind auf den Nitritzusatz sehr empfindlich. Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass der Hefesaft noch bei Anwesenheit von 0,25 % Natriumnitrit zu vergähren vermag, während die Gährfähigkeit der Hefezellen schon durch 0,035 % des Reagenses zum Stillstand gebracht wird.

Freie salpetrige Säure wirkt noch mehr hemmend auf die Gährung als ihre Salze. Bei dem Zerfall des Salzes wird Natronhydrat frei, die Reaktion wird alkalisch und dies umsomehr, je grössere Mengen an Nitrit zugesetzt worden sind. Die alkalische Reaktion kann schon für sich auf die Gährung wirken. Der Inhalt der Hefezellen wirkt also auf Nitrite denitrificirend.

Nitrate werden weder vom Safte noch von den lebenden Hefezellen reducirt. Auf die Gährfähigkeit des Saftes wirken sie nur in grösseren Mengen hemmend, was auch für Kochsalz und für Ammonsulfat beobachtet wurde. In Bezug auf das Molekulargewicht der Neutralsalze lassen sich keine bestimmten Beziehungen nachweisen. Es ist bemerkenswerth, dass ein Zusatz sehr kleiner Mengen der Neutralsalze die Gährfähigkeit des Presshaftes wie auch der lebenden Hefe zu steigern scheint. Alkohol stört die Gährung nur in dem Falle, wenn er in grossen Mengen zugesetzt wird. Diese Vorgänge treten deutlicher bei der Temperatur von 28° hervor.

Verf. hat früher das Invertin durch Aussalzen mit Ammonsulfat zu reinigen versucht. Es war jedoch bemerkenswerth, dass auch die Mutterlauge der Salzfällung invertirend wirkte. Im Niederschlag war nur ein kleinerer Theil, namentlich das mitgerissene Invertin vorhanden. Das Invertin ist nicht aussalzbar; es kann demnach nur den proteose- oder peptonartigen Proteïnstoffen zugehören.

Zur Isolirung des Enzyms wurden Versuche mit der partiellen Fällung durch

Essigsäure vorgenommen. Die Hauptmenge des Invertins befand sich auch in diesem Falle im letzten Filtrate. Um dieselbe herauszubekommen, wurde zur Fällung mit Alkohol geschritten. Das Invertin befand sich in den Niederschlägen I und II. Bei direkter partieller Fällung mit Alkohol fand sich die Hauptmenge des Invertins in dem Niederschlag II und III.

Essigsäure übt keinen schädlichen Einfluss auf das Invertin aus, im Gegentheil verstärkt sie die invertirende Wirkung. Sogar 4%-ige Essigsäure wirkt nicht sehr schädlich. Alkali wirkt dagegen, auch in geringen Koncentrationen angewendet, auf das Invertin schädlich. Das Invertin wird weder durch das im Safte befindliche proteolytische Enzym noch durch das Trypsin angegriffen.

Verf. stellt zum Schluss noch theoretische Betrachtungen an. Es scheint schon möglich zu sein, auf Grund der spärlichen, über den Chemismus der Zymase erworbenen Kenntnisse die Frage zu diskutiren, ob dieselbe ein Enzym ist. Eine wenn auch nur wenig präcise Definition der Enzyme würde lauten: Enzyme sind chemische Substanzen, den Proteosen und Peptonen nahestehende Proteïnkörper, welche in sehr kleinen Quantitäten angewendet, die katalytische Fähigkeit besitzen, sehr grosse Mengen gewisser anderer Substanzen hydrolytisch zu spalten. Sie wirken besser in verdünnten Lösungen und unter Zusatz von mässigen Salzmengen als in koncentrirten Lösungen und ohne Salzzusatz, sie dialysiren schwer, gehen aber durch die Thonzelle hindurch.

Der Zymase müssen ganz andere Eigenschaften zugeschrieben werden; sie steht der Gruppe von Proteosen und Peptonen schon deshalb nicht nahe, weil sie durch die Thonzelle nicht durchdringen kann. Ihre Wirkung wird durch Zusatz von $1^1/_2$%-igen Neutralsalzen aufgehoben, sie wirkt nur in koncentrirten Lösungen. Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, dass beim Verdünnen des Saftes seine Gährungsfähigkeit sich rasch vermindert und schon bei zehnfacher Verdünnung so gut wie aufgehoben ist. Die Zymase kann demnach den Enzymen nicht eingereiht werden. Sie steht dem Protoplasma viel näher, und ihr Verhalten gegen Neutralsalze und gegen das Verdünnen scheint auf osmotische Vorgänge hinzuweisen. Sie ist zwar ein Ferment, nicht aber ein Enzym.

Verf. kommt dann noch auf die Vertheilung der Stoffe im Protoplasma zu sprechen und reproducirt die schon früher (Bull. internat. de l'académie des sciences de Cracovie, März 1899; diese Zeitschrift 1900, **8**, 259) aufgestellte Hypothese. *H. Will.*

Th. Bokorny: Einiges über das Pepton in der Hefe. — Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1899, 3441.

Es ist seit den Untersuchungen von Loew und Nägeli bekannt, dass die Presshefe Pepton enthält, und zwar ca. 2% (auf Trockensubstanz berechnet). Auch Verf. konnte den Peptongehalt in der käuflichen Presshefe deutlich nachweisen.

Extrahirt man abgetödtete Hefe mit wenig heissem Wasser, so geht das Pepton in die Lösung über. Die Lösung giebt mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag, obwohl eigentliche Eiweissstoffe, Albumosen und andere mit jenem Reagens ausfallende Substanzen nicht vorhanden sind; also ist Pepton anwesend.

Der Peptongehalt der Hefe ist besonders deswegen auffallend, weil im übrigen ganzen Pflanzenreiche sonst Peptone nicht oder nur wenig nachgewiesen sind.

Albumosen konnte Verf. bei seinen Untersuchungen über Hefe nicht auffinden.

Verf. wirft zum Schluss noch die Frage auf, wie das Pepton in der Hefe entsteht. Es ist nicht unmöglich, dass dasselbe synthetisch gebildet wird und eine Vor-

stufe bei der Eiweissbildung darstellt. Mit demselben Recht kann es aber auch als Abkömmling des Eiweisses betrachtet werden. In Analogie mit dem Thierorganismus dürfte wohl letzterer Vorstellung der Vorzug gegeben werden.

Salz des Peptons in der Hefezelle ist jedenfalls der Zellsaft.

Pepton im Bier kann also nur von abgestorbener Hefe oder aus dem Malz stammen. *H. Will.*

C. Becker: Ueber Schichtung und Färbbarkeit der Membrane der Hefezellen. — Zeitschr. ges. Brauw. 1899, **22**, 597—599.

Casagrandi fand bei seinen Untersuchungen unter anderem, dass die Membrane der Blastomyceten nicht von einer einschichtigen Kapsel, sondern von zwei oder mehr Schichten gebildet wird, die nicht nur bei den alten, sondern auch bei den jungen Zellen vorkommen. Ausserdem beobachtete derselbe, dass sich die Membrane der Hefezellen durch verschiedene Anilinfarbstoffe färben liess.

Verf. hat auf Veranlassung des Ref. diese Angaben nachgeprüft und benutzte derselbe zu seinen Versuchen in erster Linie Hefen mit dickerer Zellmembrane, also solche, welche zur Vergährung hochprocentiger Würzen benutzt waren (Salvator- und Bockbierwürzen), daneben aber auch gewöhnliche Betriebshefe.

Nach 14 Tagen konnte bei keiner dieser Hefen Schichtung konstatirt werden, dagegen zeigte die mit 1 %-iger Chromsäure behandelte Salvatorhefe nach ca. 3 Wochen bei einzelnen Zellen deutliche Schichtung, ebenso die mit 1 %-iger Osmiumsäure behandelte, zwar nicht ganz so deutlich und in etwas weniger zahlreichen Fällen. Die Bockbierhefe verhielt sich ebenso; nur die mit 1 %-iger Chromsäure und 1 %-iger Osmiumsäure behandelte Hefe zeigte manchmal Schichtung, jedoch konnten in allen Fällen stets nur 2 Schichten unterschieden werden.

Bei der gewöhnlichen Betriebshefe war Schichtung überhaupt nicht nachzuweisen; ausserdem wurde in keinem Falle Schichtung bei jüngeren Zellen wahrgenommen. Eine Schichtung ist im Gegensatz zu den Angaben von Casagrandi auch dann nicht nachzuweisen, wenn man die Hefe nacheinander mit Alkohol, Aether und Chloroform, Alkohol und Chlorzinkjod behandelt, dann auswäscht und mit Jodgrün und Fuchsin färbt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Membrane der Hefezellen für gewöhnlich nicht geschichtet ist, sondern dass eine Schichtung nur im Falle eines Dickenwachsthums derselben erfolgt, wie es bei der Ausbildung der Dauerzellen und bei Hefen, die hochprocentige Würzen vergohren haben, der Fall ist.

Im Gegensatz zu Casagrandi bekam Verf. in keinem Falle direkt Färbung der Membrane, jedoch nach ca. 3 Wochen mit Ranstein'schem Anilin. Bemerkenswerth war, dass der Farbstoff durch mehrmaliges Zufliessenlassen und Absaugen von Wasser leicht abwaschbar war, leichter noch mit verdünntem Alkohol, der ihn augenblicklich entfernte.

Möglicherweise vermeinte Casagrandi dort eine Membranfärbung zu sehen, wo sich die Membrane deutlicher vom Zellinhalt abhob und, in der Farbflüssigkeit liegend, selbst gefärbt erschien. *H. Will.*

Arthur Stern: Ueber die Ernährung der Hefe. — Journ. Chem. Soc. 1899, 201 und Journ. Federat. Inst. Brew. 1899, **5**, 399; Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 687 bis 688. — Vergl. auch diese Zeitschrift 1899, **2**, 531.

Im ersten Theil der Arbeit wird der Einfluss festzustellen gesucht, den eine Veränderung des Gehalts an anorganischen und stickstoffhaltigen Bestandtheilen auf die

Hefe sowie auf die Aufnahme von Stickstoff und die Vergährung von Zucker in einer bestimmten Zeit ausübt.

Bei normalem oder überflüssigem Gehalt an Mineralnahrung hat eine erhöhte Menge Stickstoffnahrung sehr wenig Einfluss auf die Menge des aufgenommenen Stickstoffs; eher ergab sich eine Minderung desselben. Ist dagegen die Menge der Stickstoffnahrung unter normal, so ist die Stickstoffaufnahme viel geringer. Der Procentsatz des aufgenommenen Stickstoffs ist ein grösserer, wenn die Stickstoffgabe am geringsten ist. Der Stickstoffgehalt der Hefe bleibt unverändert, wenn der Zusatz an Stickstoff normal oder darüber ist; ist jedoch die Stickstoffgabe geringer, so ist der Stickstoffgehalt der Hefe niedriger.

Im Allgemeinen wechselt die Menge des vergohrenen Zuckers nur wenig bei normaler Stickstoffgabe; ist dagegen die Mineralnahrung nur in normaler, der Stickstoff aber unter normaler Menge vorhanden, so ist die Menge des nicht vergohrenen Zuckers bedeutend. Die Hefenernte wird praktisch nicht beeinflusst, nur dort, wo viel unvergohrener Zucker übrig bleibt, ist auch die Hefenernte geringer.

Ist die Stickstoffmenge unter normal, so hat eine Vermehrung der Mineralnahrung wenig Einfluss auf die Aufnahme von Stickstoff. Bei normaler Stickstoffmenge bewirkt jedoch eine erhöhte Mineralnahrung eine erhöhte Aufnahme von Stickstoff. Ist die Stickstoffgabe über normal, so ist die Erhöhung der Mineralnahrung nur von geringem Einfluss. Bleibt die Stickstoffmenge in der Gährflüssigkeit unter normal, so bewirkt eine Steigerung der Mineralnahrung eine Abnahme des Stickstoffgehaltes der Hefe. Ist die Stickstoffnahrung normal oder über normal, so hat eine Zunahme der Mineralnahrung wenig Einfluss.

Die Hefenernte steigt mit der Zunahme der Mineralnahrung bis auf 0,25 g auf 100 ccm; die Wirkung ist am auffälligsten bei geringem Gehalt an Stickstoffnahrung.

Die Zunahme der Nahrung über eine gewisse Grenze hinaus ist ohne Einfluss sowohl auf die Menge des von der Hefe aufgenommenen Stickstoffs, als auch auf den Stickstoffgehalt der Hefe und der Hefenernte, sowie auf die Menge des vergohrenen Zuckers.

Im zweiten Theil seiner Arbeit, welche im Journ. of the Federat. Inst. of Brewing veröffentlicht ist, beschäftigt sich der Verf. mit dem Geruch der sich während der Gährung entwickelnden Gase.

Aus den Versuchen ging hervor, dass der Gehalt der Gährflüssigkeit an schwefelsaurem Salz von entschiedenem Einfluss ist auf den Verlauf der Gährung, auf die Hefenausbeute und die Stickstoffaufnahme. Das schwefelsaure Salz spielt also eine wichtige Rolle als Hefenahrung, und durch sein Fehlen werden die Funktionen der Hefe wesentlich beeinträchtigt. Malzwürzen entwickeln keine übelriechenden Gase. Verf. vermuthete also, dass dieselben eine Schwefelverbindung enthalten, die als Hefenahrung dient, ohne jedoch Schwefelwasserstoff oder seine Derivate zu erzeugen.

Weder Sulfkarbamid noch Rhodankalium und Sulfonat sind jedoch im Stande, die schwefelsauren Salze als Hefenahrung zu ersetzen. Bei Benutzung dieser Körper war die Vergährung des Zuckers unvollständig und die Hefeausbeute sowie die Stickstoffaufnahme und der Gehalt an Stickstoff der Hefe gering. Bei Verwendung von unterschwefligsaurem Salz war die Vergährung ziemlich vollständig und die Hefenernte, die Stickstoffaufnahme und der Stickstoffgehalt der Hefe praktisch derselbe wie bei der Benutzung schwefelsaurer Salze. Bei Benutzung freien Schwefels waren die Ergebnisse nicht ganz so günstig, aber doch fast so gut. In diesem Falle enthielten

die Gährungsgase grosse Mengen Schwefelwasserstoff, während bei der Benutzung unterschwefligsauren Salzes Merkaptan entwickelt wurde.

Für die Erzeugung des unangenehmen Geruches mussten daher andere Gründe gesucht werden. Da die Umwandlung der Schwefelsäure in Schwefelwasserstoff einen starken Sauerstoffverbrauch bedingt, so konnte es möglicherweise der letztere sein, welchen die Hefe braucht. Verf. ersetzte daher die Sulfate durch sauerstoffreiche Radikale, z. B. chlorsaure und salpetersaure Salze. Die Annahme erwies sich auf Grund der Versuche als nicht stichhaltig.

Zum Schluss wirft der Verf. noch die Vermuthung auf, ob es nicht das Asparagin sein könne, das Anlass zur Bildung der unangenehmen Geruchsstoffe gab. Das Asparagin wurde also durch Leucin, Thyrosin, Harnstoff und Alloxan ersetzt. Die während der Gährung entwickelten Gase waren frei von Schwefelwasserstoffgeruch; jede Stickstoffsubstanz entwickelte in der Gährflüssigkeit ein charakteristisches Aroma, aus welchem man die Stickstoffsubstanz, die zugesetzt worden war, erkennen konnte. Es entwickelte Asparagin: Schwefelgeruch, Leucin: angenehm ätherischen Geruch, Harnstoff: sehr schwachen ätherischen Geruch, Tyrosin: keinen charakteristischen Geruch, Alloxan: schwach teigigen Geruch.

Die Verwendung von Leucin an Stelle des Asparagins verändert fast nichts in den Ergebnissen, bei der Verwendung von Harnstoff war die Vergährung des Zuckers ebenso vollständig als die Hefenausbeute, die Menge des aufgenommenen Stickstoffes und der Stickstoffgehalt waren bedeutend geringer. Dasselbe gilt vom Tyrosin. Bei Verwendung von Alloxan blieb viel Zucker unvergohren zurück, auch die Hefenausbeute war gering; es wurde wenig Stickstoff aufgenommen und assimilirt, sodass man sagen kann, das Alloxan eignet sich nicht zur Hefenernährung.

Der Verf. schliesst demnach, dass unter sonst gleichen Verhältnissen der Geruch der Gährung durch die verwendete Stickstoffsubstanz verursacht wird, ferner viele Stickstoffkörper die Hefe befähigen, den Zucker nahezu vollständig zu vergähren, dass sie sich aber unterscheiden in den Ergebnissen bezüglich der Hefenernte, der Stickstoffaufnahme und des Stickstoffgehaltes der Hefe. *H. Will.*

J. Laborde: Ueber die Veränderungen in der Produktion von Glycerin während der alkoholischen Gährung des Zuckers. — Compt. rend. 1899, **129**, 334—347.

Wird ein weisser Traubenmost mit einem Gehalt von 180 g Zucker pro Liter durch verschiedene Hefenarten vergohren, so beobachtet man, dass die Menge des gebildeten Glycerins pro 100 g zersetzten Zuckers zwischen 2,5 und 7,75 g schwankt. Die Mehrzahl der Hefen giebt eine mittlere Zahl von 3 % Glycerin. Die Produktion von Glycerin scheint in umgekehrtem Verhältniss zur Aktivität der Hefe zu stehen. Die Menge des gebildeten Glycerins wächst mit der Koncentration der Zuckerlösung, ferner mit der Zunahme der natürlichen Acidität durch Zusatz von Weinsäure, ebenso mit der Temperatur. Im letzteren Falle kann sie bei gewissen Hefen zwischen 15 und 35° um das Doppelte zunehmen. Unter den verschiedenen Zuckern, die durch eine und dieselbe Hefe in Gährung versetzt werden, finden sich solche, die verschiedene Mengen von Glycerin produciren. So gaben Galaktose und invertirte Laktose mit einer Weinhefe 3,15 %, Glukose, Lävulose, Saccharose und Maltose gleichmässig 2,45 % Glycerin. Bei anderen Hefen, z. B. einer Bierhefe, steht Maltose hinter Glukose, Lävulose oder Saccharose zurück. Die Glycerinmenge differirte zwischen 2,27 und 2,84 %

Mit einer sehr aktiven Laktosehefe lieferte der invertirte Zucker 3,16 und die Laktose nur 1,75 % Glycerin.

In Uebereinstimmung mit Effront fand Verf., dass das Verhältniss des Glycerins zum vergohrenen Zucker im Verlaufe der Gährung fortwährend schwankt. Das kann auf zweierlei Weise erklärt werden. 1. Die Produktion von Glycerin ist in einer bereits alkoholhaltigen Flüssigkeit geringer als in einem alkoholfreiem Stadium. 2. Das Glycerin ist ein Rückstand des zum Aufbau der Hefezellen verwendeten Zuckers, dieser Rückstand muss dann um so bedeutender sein, je mehr Zucker zum Aufbau verwendet wird, was thatsächlich bei Beginn einer kräftigen Gährung der Fall ist. *H. Will.*

C. J. Lintner: Studien über die Selbstgährung der Hefe. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1899, 5, 793—800.

Unter Selbstgährung der Hefe versteht man bekanntlich die Erscheinung, bei welcher die Hefe aus ihrer eigenen Körpersubstanz ohne Zuckerzufuhr von aussen Alkohol und Kohlensäure zu bilden vermag. Das Material für die Selbstgährung der Hefe ist in erster Linie in dem Glykogen derselben zu suchen. Wenn nun auch das Glykogen unzweifelhaft an der Selbstgährung betheiligt ist, so ist es doch möglich, dass auch noch andere Kohlenhydrate der Hefe, etwa Dextrose, derselben dienen, während die Hefecellulose wohl kaum in Betracht kommt. Das Glykogen wird bei der Selbstgährung augenscheinlich zuerst in Zucker, jedenfalls Traubenzucker, übergeführt. Die Alkoholausbeute, welche bei der Selbstgährung von frischer, untergähriger Hefe in zwei unter Zusatz von Natriumsulfat ausgeführten Versuchen nach 42 Stunden erzielt wurde, betrug 5,6 und 7,7 % der Hefetrockensubstanz. Bemerkenswerth ist der mehr oder weniger intensive Fruchtäthergeruch, welchen die Hefe bei der Selbstgährung verbreitet. Vermuthlich handelt es sich hierbei um das Auftreten von Estern höherer Alkohole, und es ist am Ende nicht unwahrscheinlich, dass die Selbstgährung der Hefe eine Quelle für das Auftreten höherer Alkohole im Rohspiritus bildet. Beachtenswerth erscheint ferner der Umstand, dass die zuckervergährende Kraft der Hefe durch die Selbstgährung keine Beeinträchtigung erfährt; es hat sich vielmehr wiederholt gezeigt, dass mehrere Tage aufbewahrte Hefe eine bessere Gährkraft nach Hayduck aufwies, als dieselbe Hefe in frischem Zustande. [Ref. hat die gleiche Beobachtung gemacht.] Verf. hat bei Gelegenheit von Versuchen über die Darstellung von möglichst kräftigem Invertin aus Hefe mittelst Plasmolyse die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass gewisse Salze eine intensivere Selbstgährung auslösten, während andere eine solche verhinderten.

Aus den diesbezüglichen Versuchen ergab sich Folgendes:

1. Chloride verhinderten durchweg die Selbstgährung.

2. Sulfate übten nach der Natur der Basis eine fördernde oder verzögernde Wirkung auf die Selbstgährung aus. Aufgehoben wurde dieselbe durch das Monokaliumsulfat und zwar dürfte diese Wirkung auf die saure Reaktion dieses Salzes zu rückzuführen sein. Bemerkenswerth ist, dass das Zinksulfat ebenso stark anregend wirkt, wie Magnesiumsulfat. Auch Ferrosulfat übte eine fördernde Wirkung aus, während Kupfersulfat und noch mehr Mangansulfat hemmend wirkten.

3. Von den Phosphaten wirkte das alkalisch reagirende Dinatriumphosphat hemmend,, das sauer reagirende Monokaliumphosphat in hohem Maasse fördernd.

4. Die Ammonsalze wirkten durchweg hemmend.

5. Auch die Nitrate scheinen verzögernd zu wirken.

6. Destillirtes Wasser wirkte anfangs entschieden verzögernd.

Bei den Versuchen mit kleineren Salzmengen zeigte sich durchweg ein fördernder Einfluss gegenüber den Versuchen, welche mit einem Zusatz von destillirtem Wasser oder ohne jeden Zusatz ausgeführt wurden. Während indessen das Natriumsulfat fast gleich intensiv wirkt, ob man es in grossem Ueberschuss andwendet oder ob es in kleineren Mengen in Lösung ist, ist dies beim Zinksulfat merkwürdiger Weise nicht der Fall. Letzteres erregte in Lösung eine erheblich schwächere Gährung als in grossem Ueberschuss mit der Hefe vermischt. Wenn wir uns fragen, wie ist wohl diese eigenthümliche Wirkung der Salzlösungen zu erklären, so sehen wir uns zunächst vor die Frage gestellt: wie verhält es sich mit der Selbstgährung überhaupt? Ist dieselbe ein physiologischer Vorgang von der Thätigkeit des lebenden Plasmas ausgehend, oder ist dieselbe als ein enzymatischer Vorgang, wie E. Buchner die Gährung auffasst, zu betrachten? Bisher hat man die Selbstgährung als eine Art extramolekulare Athmung aufgefasst und als einen biologischen Vorgang betrachtet, durch welchen für die Lebensvorgänge verwendbare Kräfte frei gemacht werden. Nach dem Dafürhalten des Verf. ist diese Anschauung auch heute noch die natürlichere. Der Einfluss der Salze auf die Hefe dürfte vielleicht so zu erklären sein, dass durch die Wasserentziehung, welche die Salze in verschiedenem Grade bewirken, einerseits eine Reizwirkung auf das Plasma ausgeübt und dasselbe dadurch zu einer lebhafteren Thätigkeit angeregt wird, andererseits eine lähmende Wirkung ausgeübt wird, wenn die Wasserentziehung ein gewisses Maass überschreitet (Chloride). Gewisse Salze üben wohl auch direkt eine Giftwirkung aus. *H. Will.*

Carl Böttinger: Studien über Hefe. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 645.

Verf. hat in seiner zweiten Mittheilung „Studien über die Weinbildung" (diese Zeitschrift 1899, **2**, 435) die Frage aufgeworfen nach der Ursache des Nicht- oder verspäteten Eintrittes der organischen Gährung schimmelnder Säfte aus unreifen Trauben bezw. nach der Beeinflussung dieses Vorganges durch den Zuckergehalt derselben. Es wurde daher unfiltrirter Traubensaft in zwei Portionen getheilt, von welchen die eine pro Kubikcentimeter 0,1 g chemisch reinen Traubenzucker erhielt. Die Originalprobe schimmelte früher und viel mächtiger als der gezuckerte Saft. Trotz wiederholter Zerstörung der Schimmeldecken war die Gasentwicklung beider Proben so gering, dass sie erst vom 16. Tage ab augenfällig wurde. Am 20. Tage konnte Alkohol eben noch nachgewiesen werden. Der gezuckerte Saft wich mehr in physikalischer Hinsicht als im chemischen Verhalten von dem Originalsafte ab.

Die aus Traubenzuckerlösung abgeschiedenen Krystalle von Weinstein überziehen sich nach wenigen Tagen am Grund der Flüssigkeit mit einer Pilzwucherung, während die aus dem Wasser herausgekommenen Krystalle noch nach 12 Tagen ihre scharfen Umrisse bewahrt haben. Verf. hat ausserdem noch den Einfluss folgender Stoffe auf den Verlauf der Gährung untersucht: 1. Glyoxalsäure, 2. Brenztraubensäure, 3. Paraldehyd, 4. Aceton, 5. Essigsäure, 6. Benzaldehyd, 7. Glykolsäure, 8. Weinsäure, 9. Oxalsäure, 10. Citronensäure.

Die Luft hatte zu den mit Presshefe versetzten Versuchen Zutritt. Die meisten Proben überzogen sich nach mehr oder weniger langer Zeit mit einer mehr oder weniger dichten Rahmhaut, von welcher bald Bestandtheile niedersanken, wodurch die natürliche Trübung noch verstärkt wurde. Frei von dieser Erscheinung blieben die Proben mit Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Glykolsäure. Sämmtliche Säuren

entwickeln Geruch, jedes Mal von anderer Tönung und Intensität. Brenztraubensäure, Glyoxalsäure und Benzaldehyd scheinen wie mit Zucker, so mit dessen Umwandlungsprodukten und mit Hefebestandtheilen eine besondere Art von Verbindungen einzugehen. Die Glyoxylsäure verwandelt sich zum kleinen Theil zu Oxalsäure. Sie hat eine so grosse Verwandschaft zu den ihr dargebotenen Stoffen, dass nur ein kleiner Theil wiedergewonnen wird.

Verf. hat die Resultate der Versuche, welche sich auf den bei 100° getrockneten Extrakt, den in Methylalkohol-Aether löslichen Theil, den in demselben enthaltenen reducirenden Zucker und die Aetherfällung aus der Methylalkohollösung beziehen, in einer Tabelle zusammengestellt. *H. Will.*

F. Schönfeld: Einige Versuche zur Fortzüchtung verschiedener Sarcinen-Rassen. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 485—489.

Verf. untersuchte vergleichend 18 Arten bezw. Rassen von Sarcina, welche aus der Luft, Wasser und Bier stammten. Von den sämmtlichen auf Fleischsaftgelatine gut gedeihenden Arten wurden Abimpfungen auf 12%-ige Hefewassergelatine gemacht. Das Wachsthum derselben zeigte mannigfache Verschiedenheiten, sowohl hinsichtlich der Vermehrungsfähigkeit und Form der Gliederung als auch der dadurch hervorgerufenen Veränderung des Nährbodens, so dass auf Grund dieser Züchtungsmethode sich 3 Gruppen unterscheiden liessen, welche näher charakterisirt werden. Bei der Untersuchung der in Hefewasser gewachsenen Sarcinen wurden mannigfache Unterschiede hinsichtlich Form und Grösse zwischen den verschiedenen Arten gefunden, gleich wie auch unter den einzelnen Arten Uebergänge zwischen verschiedenen Grössen und Formen der einzelnen Individuen zu beobachten waren. Einzelne Arten bilden ausschliesslich kleine Pediokokkus-Formen, andere neben diesen um das dreifach grössere, kleinen Torulahefen ähnliche Formen u. s. w.

Verf. beschreibt die Wachsthumserscheinungen der einzelnen Rassen bei der Kultur in Hefewasser und auf Hefewassergelatine, welche mit Hefewasser übergossen wurde. Es treten auch hier mannigfache Unterscheidungsmerkmale auf.

Die Formenausbildung unterliegt innerhalb der einzelnen Arten nicht selten mehr oder minder stark auffälligen Gliederungen, welche sowohl bei fortwährender Züchtung von Kultur zu Kultur derselben Nährlösung als auch bei Wechsel der Kulturflüssigkeiten bezw. der Nährböden eintreten können.

Verf. klassificirt die einzelnen von ihm untersuchten Arten, je nachdem dieselben durch ihre kubischen, paketartigen Aufschichtungen von regelmässig gegliederten, kreuzweise eingeschnürten Formen charakterisirt sind (echte Sarcinen), oder selbst in Heuabkochung keine Würfelform annehmen und sich nur in der Pediokokken-Form vermehren. Bedingungsweise werden in die erste Gruppe solche Arten eingereiht, welche in Heuabkochung neben einzelnen Tetraden auch zu Haufen und Klumpen vereinigte Tetraden ausbilden. Die Farbe der Bodensätze bezw. der Riesenkolonien der einzelnen Art schwankt in verschiedenen Nuancen zwischen dem reinsten Weiss und Gelb; eine Art ist orangeroth gefärbt. Diese rothe Farbe geht aber bei mehrmaligem Ueberimpfen schliesslich in weiss über; eine Rückbildung der rothen Farbe ist ausgeschlossen.

Die Fortzüchtung von Sarcinen von Kultur zu Kultur war mit manchen Schwierigkeiten verknüpft, die schliesslich dahin führten, dass die Sarcinen dem Verf. nach und nach gleichsam unter den Händen eingingen.

Der Grund für das allmähliche Absterben dürfte in dem zu reichlichen Sauerstoffzutritt zu den Kulturflüssigkeiten bestehen, welche nur in wenigen Kubikcentimetern die Auffrischungsfläschchen füllten. Als weiteres ungünstiges Moment kommt hinzu, dass die Kulturen unter Umständen Monate lang stehen bleiben mussten. Bei der Züchtung von Sarcinen von Hefewassergelatine auf Hefewassergelatine blieben 3 Arten erhalten, und zwar diejenigen, welche die Gelatine nicht verflüssigten und zu ziemlich grossen gut differenzirten, den Riesenkulturen der Hefen ähnlichen Gebilden auswuchsen.

Verf. erwähnt noch einen interessanten Fall von einem etwas feuchten Malz, welches längere Zeit in einer geschlossenen Glasflasche stehen blieb und sich dann mit schneeweissen Belägen überzog. Diese weisse Schicht war ausschliesslich von Sarcina-Vegetation mit den schönsten Tetraden-Formen gebildet. *H. Will.*

F. Schönfeld: Studien über eine Bier-Sarcina. — Wochenschr. Brauerei 1899, **16**, 665—670.

In Ergänzung früher veröffentlichter Untersuchungen bringt Verf. einige weitere Versuche zur Erforschung der Vegetationsbedingungen dieses für das Bier unter Umständen sehr gefährlichen Mikroorganismus. Frühere Beobachtungen hatten ergeben, dass selbst das am schwächsten gehopfte Bier, welches kaum die Hälfte der für milde Biere der Praxis üblichen Hopfengabe erhalten hatte, nicht trübe wurde. Diese Thatsache konnte wohl nur auf den Umstand zurückgeführt werden, dass durch die Art der Versuchsanstellung bei der Gährung und Lagerung verhältnissmässig sehr wenig Hopfenharz ausgeschieden wurde und das im Bier verbleibende Harz im höchsten Grade hemmend auf die Virulenz und theilweise auf die Vermehrung einwirkt.

Um über die Wirkung des Hopfens eingehendere und sichere Beweise zu erbringen, wurde Lupulin in steigenden Dosen zu Flaschenbier gesetzt und letzteres pasteurisirt und dann mit Sarcinen geimpft. Die Vermehrung der Sarcina wurde durch Lupulin nur in geringem Maasse gehemmt, die Virulenz dagegen in ganz erheblichem Grade unterdrückt. Hierin liegt eine Bestätigung der Reichard'schen Versuche. Die Auflösung des Weichharzes kann, was mit den Untersuchungen von Hayduck nicht übereinstimnt, als ein intensiv wirkendes Gift gegen die Sarcina angesehen werden, deren Virulenz sowohl als auch Wachsthum in der ruhenhen Form bei Gegenwart von im Bier gelöstem Weichharz in erheblichem Grade eingeschränkt bezw. unterdrückt wird. Auf diese antiseptische Eigenschaft des Weichharzes dürfte somit die dem Hopfen als solchem zugeschriebene Bakterien hemmende und unterdrückende Wirkung allein zurückgeführt werden.

Pilsener Biere konnten durch eingeimpfte Sarcinen nicht sarcinakrank gemacht werden, da die Sarcinen ihre Wirkung in diesem Bier verloren.

Die von der Sarcina erzeugten Giftstoffe sowie die aus dem Hopfen extrahirten Harze, ausserdem Alkohol und der atmosphärische Sauerstoff hemmen viel leichter und wirksamer die Virulenz als die Vermehrung an sich. Die Virulenz muss daher gegen Giftstoffe sehr viel empfindlicher sein als die absolute Vermehrungsfähigkeit.

Bier, welches sehr stark durch Sarcina-Krankheit befallen, aber wieder klar geworden ist, ist unter Umständen immun gegen fernere Sarcina-Krankheit. Kohlensäure-Ueberdruck schränkt die Entwicklung der Sarcina ein. In kleistertrüben Bieren entwickelt sich die Sarcina schneller und kräftiger als in normalen Bieren. Peptonreiche Flüssigkeiten sind günstiger für die Vermehrung der Sarcina als amidreiche. Auf die Virulenz wirken beide in gleicher Weise. *H. Will.*

Müller-Thurgau: Einfluss der zugespitzten Hefe (Saccharomyces apiculatus) auf die Gährung der Obst- und Traubenweine. — Weinbau und Weinhandel 1899, 17, 389—390.

Unter den die Weingährung nachtheilig beeinflussenden Organismen nimmt die zugespitzte Hefe eine hervorragende Stellung ein, schon deshalb, weil sie sowohl die Gährung hemmt, als auch die Qualität des Weines beeinträchtigt. Noch erhöht wird ihre Bedeutung durch den Umstand, dass sie sich in den Obst- und Traubensäften nicht etwa nur ausnahmsweise, sondern ganz regelmässig vorfindet und bei der üblichen Art der Gährung auch stets zur Wirkung gelangt. Verf. hat schon früher Versuche angestellt, um den Einfluss des Saccharomyces apiculatus auf verschiedene Hefen kennen zu lernen und theilt zunächst das Schlussresultat derselben mit.

Saccharomyces apiculatus verursachte in allen Versuchsreihen eine starke Verzögerung der Gährung. Je schwächer die Weinhefe an und für sich ist, desto intensiver macht sich der hemmende Einfluss geltend. Es geht dies nicht nur aus dem ganzen Gährungsverlauf hervor, sondern auch aus der Dauer der Gährung.

Die durch die Apiculatus-Hefe verursachte Verzögerung der Gährung ist nicht allein auf die geringere Menge der gebildeten Hefe zurückzuführen, sondern es wird auch die Gährkraft der einzelnen Zellen beeinträchtigt. Die flüchtige Säure des Weines hat überall da, wo Apiculatus-Hefe gegenwärtig war, mehr abgenommen als in den mit Weinhefewasser allein vergohrenen Weinen. Diese Fähigkeit die organischen Säuren zu zerstören bezw. zu verarbeiten kommt den Reinkulturen der Apiculatus-Hefe in höherem Maasse zu als den eigentlichen Weinhefen.

Für das weitere Verhalten des Weines und seiner Haltbarkeit dürfte es nicht ohne Bedeutung sein, dass bei Gegenwart von Apiculatus-Hefe nach Abschluss der Gährung meist ein etwas grösserer Rest von Zucker verbleibt. Es äussert also diese Hefe auch einen ungünstigen Verlauf auf den Vergährungsgrad; ob allein durch die gebildete flüchtige Säure oder aber durch noch andere Stoffe, lässt sich aus den vorliegenden Versuchsresultaten nicht erkennen.

Die Alkoholgehalte wurden da, wo Apiculatus-Hefe mitwirkte, meist etwas geringer befunden, was zu einem kleinen Theil auf den niedrigen Vergährungsgrad zurückzuführen ist.

Die Säureabnahme beginnt nicht etwa erst dann, wenn kein Zucker mehr zur Verfügung steht; hieraus darf geschlossen werden, dass die Hefe die organischen Säuren und vor allem die Aepfelsäure nicht bloss als Ersatz des fehlenden Zuckers zu ihrer Ernährung benutzt oder in ihren Stoffwechsel einbezieht.

Möglicherweise vermag die Apiculatus-Hefe auch dann noch organische Säuren zu verzehren, wenn ihre eigentliche Gährthätigkeit schon abgeschlossen ist und noch die eigentlichen Weinhefen weiter gähren.

In Birnwein vermochte die Apiculatus-Hefe etwas mehr Alkohol zu erzeugen als im Traubenwein. Im Birnwein sind offenbar der Apiculatus-Hefe günstigere Lebensbedingungen geboten; dementsprechend ist der Verlauf der Gährung rascher und der Vergährungsgrad höher als im Traubenwein.

Als ein Hauptresultat der Versuche ist jedenfalls hervorzuheben, dass die Apiculatus-Hefe selbst von der stärksten Reinhefe nicht vollständig unterdrückt wird, sondern beim Zusammenwirken mit solcher stets sich geltend macht durch Verzögerung der Gährung und einen unbefriedigenden Vergährungsgrad, welch letzterer ungünstig auf die Haltbarkeit des Weines einwirkt. Ebenso ist die durch die Hefe ver-

ursachte Verminderung der Säure, weil nicht regulirbar und in bestimmten Grenzen verbleibend, ebenfalls als nachtheilig zu bezeichnen. Endlich beeinflusst sie durch die Bildung von flüchtiger Säure und anderen Ausscheidungsprodukten das Bouquet und den Geschmack des Weines.

Die schädigende Einwirkung der Apiculatus-Hefe kann durch Zusatz einer raschwüchsigen, gährkräftigen Hefe wesentlich eingeschränkt werden.

Klarheit und Farbe der Getränke werden durch Apiculatus-Hefe nicht direkt nachtheilig beeinflusst.

Weitere Versuchsreihen, die bezweckten die Einwirkung einer verschieden starken Beimischung von Apiculatus-Hefe zu der eigentlichen Weinhefe zu erforschen, ergaben, dass die gährungshemmende Wirkung nur bis zu einem gewissen Grad der Beimischung gesteigert wird.

Versuche zur Prüfung von 7 verschiedenen Rassen von Apiculatus-Hefe ergaben bis jetzt folgendes Resultat: Im Gährverlauf zeigen sich grosse Unterschiede, namentlich in der anfänglichen Vermehrung der Hefe. Die Alkoholbildung schwankte zwischen 1,5 und 3,8 Gewichtsprocent. Wie schon die Durchschnittszahlen, noch deutlicher aber die tabellarische Darstellung der Gährverläufe zeigen, lässt sich wohl die ungleiche Gährkraft der Rassen, nicht aber ein verschiedenartiger Einfluss der Weinsäure und der Aepfelsäure auf die Thätigkeit der Apiculatus-Hefe erkennen. *H. Will.*

Richard Meissner: Ueber einige Ursachen des Trübwerdens der Weine. — Weinbau u. Weinhandel 1899, **17**, 419—420.

Die Ursache des Trübwerdens der Weine liegt darin, dass im vorher klaren Wein nach und nach sich entweder Organismen stark vermehren oder sonst in den Wein gelangen, oder chemische Verbindungen in fester Form sich ausscheiden. Die Veranlassung hierzu kann in einer nicht sachgemässen Weinbehandlung oder einer solchen chemischen Zusammensetzung des Weines liegen, die eine Bildung der trübenden Bestandtheile ermöglicht.

Hat man sich in erster Linie Klarheit über das Wesen der Trübung verschafft, so lässt sich schon aus dem mikroskopischen Befund allein in vielen Fällen die weitere Behandlung des trüben Weines zwecks Klärung angeben. Verf. erläutert dies näher, indem er sich auf solche Fälle beschränkt, in welchen der mikroskopische Befund Hefe als Veranlasser des Umschlagens der Weine ergab.

1. Die mikroskopische Untersuchung ergiebt die Gegenwart von sprossender und sich vermehrender Hefe. Die chemische Zusammensetzung des Weines hatte Bildung der Hefe zur unmittelbaren Folge. Durch Schönen, Filtriren und Pasteurisiren wird die Sache noch schlimmer gemacht, indem die grösseren Hefezellen aus dem Wein zum grössten Theil entfernt wurden, so dass er blank erscheint. Die zurückbleibenden Zellen vermehren sich wieder, da sie die Entwicklungsfähigkeit im Wein vorfinden. Ist der Wein durch Lüftung, welche die Entwicklung der Hefe befördert, oder durch Zusatz von Reinhefe vollständig vergohren, so wird derselbe nach einer Filtration oder Schönung dauernd klar bleiben.

2. Die mikroskopische Untersuchung ergiebt abgestorbene und sich zersetzende Hefe. Um solche trübe Weine wiederherzustellen, müssen sie mit einem anderen Weine verschnitten bezw. mit frischem Most vermischt und einer erneuten Gährung mittelst Reinhefe unterworfen werden.

3. Die Trübung des Weines ist durch ruhende und hungernde Hefe verursacht.

Durch Schönen oder Filtriren wird dieselbe zum allergrössten Theil entfernt. Hier giebt schon die mikroskopische Untersuchung allein den richtigen Weg der Behandlung an.

4. Zwei klare Weine werden mit einander verstochen. Der Verstich bleibt eine Zeit lang klar, schlägt aber dann um. Die Trübungsursache ist sprossende Hefe. In der Praxis geschieht es meist so, dass ein alkoholreicher Wein mit einem kleinen alkoholarmen verschnitten wird. In dem letzteren war die Durchgährung eine vollständige und er wäre dauernd klar geblieben. Der alkoholreiche Wein hatte noch geringe Mengen von Zucker. Wegen des hohen Alkoholgehaltes konnte sich aber die Hefe nicht weiter entwickeln und die letzten Reste von Zucker verzehren. Werden beide Weine vermischt, so wird der Alkoholgehalt des alkoholreichen Weines um ein Bedeutendes herabgesetzt, und nun ist es der Hefe wieder möglich, sich zu entwickeln und den Wein zu trüben. *H. Will.*

Th. Bokorny: Ueber die Koncentrationsgrenze der Nährstoffe für Pilzernährung. — Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 1899, 553.

Die Kohlenstoff- und Stickstoffquellen pflegen bei der Pilzernährung in relativ grosser Koncentration angewandt zu werden. Die Versuche des Verf. über die Verdünnungsgrenze der organischen Stoffe bei der Pilzernährung haben gezeigt, dass man unterscheiden müsse.

Für die Mineralstoffe hat Verf. schon früher bei einigen Bakterien sowie auch bei Algen die Verdünnungsgrenze festgestellt, bei der sie noch ernährend wirken. Es zeigte sich ein bedeutender Unterschied zwischen den Algen und den Bakterien.

Offenbar haben die Bakterien einen zu raschen Stoffwechsel, als dass ihnen aus der hochverdünnten Lösung 0,001 % noch genügend Mineralstoffe in gegebener Zeit zuströmen können.

Um auch bei Hefe (ferner bei Fäulnissbakterien) zu sehen, ob ähnlich wie bei den Pilzversuchen, eine relativ grosse Koncentration der Nährstoffe, speciell des Kaliums und Magnesiums, nöthig sei zum Gedeihen, stellte Verf. Versuche an, welche die sonstigen gewöhnlichen Nährstoffe im richtigen Maasse, aber in ungewöhnlich grosser Verdünnung enthielten (Ia, Ib, Ic, Id; nur I enthält alle Stoffe in genügender Koncentration). Die Menge der zu jedem der folgenden Versuche angewandten Nährlösung betrug 50 ccm, also genug, um eine Vermehrung der eingesäten Hefe- oder Bakterienspur bis zur deutlichen Menge selbst bei grosser Verdünnung einzelner Nährstoffe zu gestalten.

Nährlösung I. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak. Ein Stück reines, geronnenes Hühnereiweiss gerieth in baldige lebhafte Fäulniss. Hefe vermochte sich in dieser Nährlösung zu vermehren; trübte sich bald von junger Hefe.

Nährlösung Ia. 0,02 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Dinatriumphosphat. Ein hereingebrachtes Stückchen gereinigtes koagulirtes Hühnereiweiss gerieth in schwache Fäulniss, die aber bald aufhörte. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht fort, letztere blieb klar trotz Zusatz einer Spur von Hefe.

Nährlösung Ib. 0,005 % Dikaliumphosphat + 0,1 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Dinatriumphosphat. Ein hereingebrachtes Stück koagulirtes, gut ausgewaschenes Hühnereiweiss entwickelte binnen 8 Tagen bei Bruttem-

peratur keinen erheblichen Fäulnissgeruch, immerhin war schwache Bakteriendecke da. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht fort.

Nährlösung I c. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,01 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Kaliumsulfat. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht auf; die Lösung blieb 8 Tage lang klar, als eine Spur reiner Hefe zugesetzt worden war.

Nährlösung I d. 0,2 % Dikaliumphosphat + 0,005 % Magnesiumsulfat + 0,5 % weinsaures Ammoniak + 0,1 % Kaliumsulfat. Ein hereingebrachtes Stück reinen geronnenen Hühnereiweisses gab schwachen Fäulnissgeruch und Bakterientrübung; die Fäulniss blieb aber stehen. Hefe kam in dieser Nährlösung nicht auf, es bildete sich keine Hefetrübung trotz Zusatz einer Spur von reiner Hefe.

Es zeigt sich somit auch bei der Hefe die Nothwendigkeit einer relativ grossen Koncentration der Nährstoffe wie bei den anderen Pilzen. Kaliumsalz ist schon bei 0,02 % nicht mehr koncentrirt genug, um der Hefe das Gedeihen zu ermöglichen; Magnesiumsalz ist bei 0,01 % zu stark verdünnt, die Hefe ist also noch empfindlicher gegen Verdünnung der Mineralnahrung als Bakterien. *H. Will.*

H. Gillot: Hydrolyse der Raffinose durch die Schimmelpilze. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, **13**, 496—506.

Von der Thatsache ausgehend, dass jedesmal, wenn ein Zucker mit komplexerem Molekül einem Schimmelpilz als Nahrung dienen soll, dieser durch eine specielle Diastase hydrolysirt wird, welche der Schimmelpilz zu diesem Zweck absondert, hat Verf. soweit als möglich die Umbildung der Raffinose durch den Aspergillus niger verfolgt. Die Saccharose wird von diesem Pilz in Invertzucker durch die Sukkose umgewandelt. Dabei entsteht als intermediäres Produkt Oxalsäure. Deshalb nimmt auch die Acidität der Kulturflüssigkeit in demselben Maasse, als der Zucker umgebildet wird, zu. Schliesslich nimmt die Lösung aber neutrale Reaktion an, da die Oxalsäure von dem Pilz wieder verbrannt wird. Verf. legte sich also die Frage vor, ob der Aspergillus niger die Raffinose als Kohlenstoffquelle benutzen kann und ob letztere in Invertzucker umgewandelt werden wird. Eine weitere Frage war die, ob die Umwandlung nur bis zur Melibiose geht und ob auf Kosten der Raffinose Oxalsäure gebildet wird. Endlich sollte noch festgestellt werden, welchen Einfluss dieser Zucker auf die Erntemenge ausübt.

Als Nährflüssigkeit wurde die Kaulin'sche mit Zusatz von Raffinose benutzt, welche bei den entscheidenden Versuchen mit Hülfe von Chamberland-Filtern sterilisirt war, um den Einfluss der Weinsäure in der Lösung auf den Zucker auszuschliessen.

Jeden Tag bis zur vollständigen Entwicklung des Pilzes wurde der Invertzucker sowie die nicht zerlegte Raffinose bestimmt. Ausserdem stellte Verf. die Acidität der Lösung fest, in welcher der Aspergillus wuchs. Die Kulturen wurden bei 30—32° C. gehalten.

Aus den Versuchen geht hervor, dass:

1. der Aspergillus niger eine Diastase erzeugt, welche die Raffinose invertirt. Die Inversion bleibt nicht bei der Melibiose stehen, was beweist, dass eine Diastase erzeugt wird, welche die Melibiose in Dextrose und Galaktose zerlegt;

2. die Raffinose von dem Aspergillus niger völlig ausgenutzt wird, indem er sie in nahezu gleicher Zeit wie die gleiche Menge Saccharose zum Verschwinden bringt;

3. der Aspergillus niger auf Kosten der Raffinose Oxalsäure erzeugt, welche dazu beiträgt, die Acidität der Kulturflüssigkeit zu erhöhen. *H. Will.*

Bienstock: Untersuchungen über die Fäulniss. — Ann. Inst. Past. 1899, **13**, 854—864.

Verf. hatte in einer früheren Arbeit (Zeitschr. f. klin. Med. 1884, 8) in den Fäces einen Bacillus gefunden, der Sporen bildete, die die Form von Trommelstöcken besassen, Fibrin verflüssigte und es unter Bildung von Fäulnissprodukten zersetzte. Diesen Bacillus konnten andere Forscher nicht wiederfinden, und auch dem Verf. gelang dies nicht, als er in vorliegender Arbeit von Neuem die Einwirkung der verschiedensten aëroben und anaëroben als Fäulnisserreger bekannten Bakterien auf Fibrin untersuchte und zugleich die freiwillige Fibrinfäulniss studirte. Dagegen fand Verf. einen Bacillus, der aus Eiter gezüchtet, Fibrin verflüssigt und zersetzt. Diesen Bacillus nennt Verf. Bac. putrificus. Auf Grund der mit diesem Bacillus ausgeführten Versuche gelangt Verf. zu der Ansicht, dass die Fibrinfäulniss nur der Thätigkeit anaërober Bakterien wie des Bac. putrificus und des Bact. clostridium foetidum zugeschrieben werden könne. Die aëroben Bakterien dagegen scheinen nicht im Stande zu sein, die Fäulniss hervorzurufen, sondern nur dazu zu dienen — wie auch Pasteur annahm —, eine Sauerstoff entziehende Substanz zu bilden, die zur Entwickelung anaërober Bakterien geeignet ist. Verf. fand ferner, dass Fibrin schnell in Fäulniss übergeht, wenn es in sterile Milch gebracht und mit einer Reinkultur von Bac. putrificus oder mit einem Gemenge dieses Bac. und einer Anzahl vom Verf. einzeln aufgeführter aërober Bakterien versetzt wird. Andererseits gelang es nicht, in steriler, mit Fibrin versetzter Milch Fäulniss hervorzurufen, wenn man den Bac. putrificus in Gemeinschaft mit Bac. coli oder Bac. aërogenes lactis hineinbrachte. Verf. glaubt dies Verhalten einer besonderen antagonistischen Kraft zuschreiben zu sollen die den beiden genannten Bakterien eigen ist. Im Uebrigen ist er der Überzeugung, dass der von ihm früher beschriebene Trommelstockbacillus keine Reinkultur gewesen, sondern mit einem aëroben Bacillus vermischt war. *Max Müller.*

Konservirungsmittel.

M. Gruber: Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung von Chemikalien zur Konservirung von Lebensmitteln. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, **21**, 61—63. Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 374.

R. Kayser: Aeltere und neuere Konservirungsmittel von Nahrungsmitteln und deren Beurtheilung. — Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, **5**, 431—434.

Das leichte Verderben vieler Nahrungsmittel führte schon vor langer Zeit zu Versuchen, den Eintritt des Verderbens zu verhüten. Die ältesten Konservirungsverfahren sind Trocknen und Räuchern, ferner das Pökeln; hierher gehören auch das Schwefeln des Weines und das Hopfen des Bieres. Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung sind die Gefrierverfahren, die Sterilisirungs- (Pasteurisirungs-) Verfahren und die Anwendung von Chemikalien, wie Salicylsäure, Borsäure, Benzoësäure, schwefliger Säure, in neuerer Zeit auch Formaldehyd, Fluorverbindungen u. s. w. Ein brauchbares Konservirungsmittel soll das konservirte Nahrungsmittel nicht oder nur wenig in seiner äusseren Beschaffenheit (Farbe, Geruch, Geschmack u. s. w.) verändern, den Nährwerth nicht herabsetzen und dem konservirten Nahrungsmittel keine gesundheitsschädlichen Eigenschaften verleihen. Die sanitäre Zulässigkeit eines Konservirungsmittels kann beurtheilt werden auf Grund empirischer Beobachtungen oder besonderer

physiologischer Versuche. Bei den älteren Konservirungsverfahren entschied ausschliesslich die Erfahrung. Die Gefrier- und Sterilisirverfahren für Fleisch haben den Nachtheil, dass ihre Wirkung nur so lange dauert, als das Fleisch gefroren ist bezw. steril bleibt; sobald diese Umstände aufhören, ist die Gelegenheit zum Verderben des Fleisches gegeben. Die chemischen Konservirungsmittel wirken dagegen dauernd konservirend. Dieselben sollten als technische, wirthschaftliche und sanitäre Errungenschaften ersten Ranges beurtheilt werden. Vielfach nimmt man ihnen gegenüber jedoch von vornherein eine feindliche Stellung ein. Man verlangt von ihnen, sie sollten auch in viel grösseren Gaben, als sie zur Konservirung angewandt werden, völlig indifferent sein. Aber auch Kochsalz, Salpeter, Kreosot (im Rauch), Hopfenharze u. s. w. sind in grösseren Mengen keineswegs indifferent. Noch niemals sind bisher Gesundheitsschädigungen durch den Genuss von Nahrungsmitteln beobachtet worden, die mit Salicylsäure, Benzoësäure oder Borsäurepräparaten konservirt waren; die Unschädlichkeit der letzteren ist neuerdings von O. Liebreich (Diese Zeitschr. 1899, **2**, 894) bewiesen worden. Die möglichst allgemeine Anwendung wirksamer Konservirungsmittel für Fleisch und Fische ist im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege sehr erwünscht, da hierdurch die jetzt zahlreich vorkommenden Fleisch- und Fischvergiftungen verhütet würden; ihre Verwendung sollte daher thunlichst gefördert und empfohlen werden, auch im Interesse der allgemeinen Ernährungsmöglichkeit. Konservirungsmittel, die verdorbenen Nahrungsmitteln den Schein des Nichtverdorbenseins verleihen, sind natürlich auszuschliessen. *K. Windisch.*

Oskar Liebreich: Bemerkungen über den fortgesetzten Gebrauch kleiner Mengen Borsäure. — Zeitschr. öffentl. Chemie 1899, **5**, 492—496.

Verf. wendet sich gegen eine Abhandlung von H. E. Annett „Borsäure und Formalin als Milch-Konservirungsmittel" (Lancet 1899, 1282). Es wird gezeigt, dass die von Annett beigebrachten Beobachtungen und Versuche für die Schädlichkeit der Borsäure nicht beweiskräftig sind. Im Anschlusse daran wird ein Fütterungsversuch an Hühnern mitgetheilt, die 1—2 g Borsäure ohne jede Beschwerde vertrugen. *K. Windisch.*

L. C. Jones: Eine jodometrische Methode zur Bestimmung der Borsäure. — Zeitschr. anorg. Chem. 1899, **21**, 169—176.

Verf. hat in einer kürzlich erschienenen Arbeit (Silliman's Amer. Journ. Science 1899, **7**, 147) ein Verfahren zur alkalimetrischen Bestimmung von Borsäure angegeben, welches darauf beruht, dass sich beim Zusatz eines mehrwerthigen Alkohols zu einer Borsäurelösung eine stark saure Verbindung bildet. Bei weiterem Studium dieses Verfahrens hat Verf. nun gefunden, dass die durch die Einwirkung von Mannit auf Borsäure entstehende Säure unter ganz bestimmten Bedingungen aus einem Gemisch von Kaliumjodid und -Jodat quantitativ eine Menge Jod abscheidet, die der in der Lösung vorhandenen Menge Metaborsäure (BOOH) äquivalent ist, wenn man annimmt, dass diese letztere auf das Jodid-Jodatgemisch genau wie eine einbasische Mineralsäure einwirkt ($5\,KJ + KJO_3 + 6\,BOOH = 3\,J_2 + 6\,BOOK + 3\,H_2O$). Nach Ausführung einer grossen Anzahl angestellter Versuche giebt Verf. zur Bestimmung der Borsäure folgende Vorschrift:

„Man löst das Borat in möglichst wenig Salzsäure zu einem möglichst geringen Volumen, schüttelt tüchtig durch, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen und verdünnt soweit, dass beim Zusatz des Jodat-Jodidgemisches auf je 25—30 ccm der

Lösung 0,1 g Borsäure (B_2O_3) vorhanden ist. Der grössere Theil der in der Lösung befindlichen freien Salzsäure wird mit Natriumhydroxyd unter Anwendung von Lackmuspapier fast neutralisirt,doch muss die Flüssigkeit deutlich saure Reaktion behalten. Hierauf fügt man Kaliumjodid (3—5 ccm einer 40 %-igen Lösung) und Kaliumjodat (5 bis 10 ccm einer 5%-igen Lösung) hinzu, und zwar im Ueberschuss, so dass bei der Jodausscheidung die vorhandene Salzsäure und die Borsäure völlig in Reaktion treten können. Das durch die Salzsäure frei gemachte Jod wird durch eine starke Thiosulfatlösung entfärbt und sodann wird zu der Lösung nach tüchtigem Durchschütteln wieder Jod bis zur schwachen Gelbfärbung hinzugesetzt. Man sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Mannit — für 50 ccm sind ungefähr 10—15 g erforderlich — und fügt einen gemessenen Ueberschuss einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt (8—10 ccm über die theoretisch erforderliche Menge) hinzu, um das durch den Mannit freigemachte Jod sofort zu binden. Die Lösung wird, wenn nothwendig, nochmals mit Mannit gesättigt und bleibt dann in der Kälte 40—60 Min. stehen. Hierauf titrirt man das überschüssige Thiosulfat mit Jodlösung zurück.“ *Max Müller.*

Bornträger: Die Beurtheilung des Zusatzes schwefligsaurer Salze zum Fleische vom sanitätspolizeilichen Standpunkte. — Gesundheit 1899, **24**, 461—468.

Am 25. Nov. 1899 wurden 112 Danziger Fleischer wegen Zusatz eines schwefligsaures Natrium enthaltenden Präservesalzes zum Fleisch vom dortigen Schöffengericht zu Geldstrafen verurtheilt. Verf., der als Sachverständiger in diesem Processe vernommen wurde, urtheilt über den Zusatz schwefligsaurer Salze zum Fleisch wie folgt:

1. Die schweflige Säure ist für Menschen und Thiere ein Gift, auch wenn sie in Lösung in den Magen gebracht wird (nicht nur wenn sie eingeathmet wird).

2. Der fortgesetzte Genuss kleiner Mengen schwefligsaurer Salze, auch in den Gaben, wie sie dem Hackfleisch beigefügt werden, bewirkt bei Thieren schwere Organschädigungen, auch ohne dass äusserlich denselben etwas Krankhaftes anzumerken ist.

3. Manche Menschen (Wöchnerinnen, Kranke) erleiden schon beim Genuss minimaler Mengen schwefliger Säure (0,01 g) oder schwefligsaurer Salze (0,04 g) deutliche Störungen des Wohlbefindens und es ist anzunehmen, dass diese bei genügender Beachtung sich häufiger als bisher nachweisen lassen werden; ferner aber auch, dass leichte Organschädigungen öfter auch dort vorkommen, wo Trübungen des Gesundheitsbewusstseins nicht wahrgenommen werden.

Hieraus ergiebt sich, dass die Hygiene die Fernhaltung aller Zusätze von schwefliger Säure oder schwefligsaurer Salze von Nahrungsmitteln, insbesondere also auch von Hack-, Schab- und Wurstfleisch, fordern muss.

Die Behauptungen der Metzger, ein Zusatz von schwefligsaurem Natrium zum Fleisch sei nothwendig, um demselben längere Haltbarkeit und besseres Aussehen zu verleihen, seien hinfällig. Auch hat Verf. durch Versuche festgestellt, dass reines Rindfleisch, zu Hackfleisch verarbeitet, bei kühler Aufbewahrung sich ungefähr 24 Stunden frisch erhält. Die Fleischer könnten sich deshalb leicht dahin verständigen, dass sie nur zu bestimmten Tageszeiten Hackfleisch zum Verkauf stellen. Eine Duldung des Präservezusatzes würde der Unsauberkeit und der Verwerthung minderwerthigen Fleisches die Wege ebnen, deshalb fordert Verf. von den Behörden eine Bestrafung aller Fleischer, die zur Herstellung von Hack-, Schabe- und Wurstfleisch schwefligsaures Konservesalz verwenden, denn dieser Zusatz ist unnöthig, ge-

sundheitsschädlich, täuscht über die wahre Beschaffenheit der Waare und führt zu weiterer Unsicherheit im Verkehr mit Nahrungsmitteln, besonders mit Fleischwaaren, während eine grössere Sicherheit im hygienischen und volkswirthschaftlichen Interesse dringend geboten erscheint. *Max Müller.*

Marpmann: Die baktericide Wirkung des Fluornatriums und der Nachweis desselben in Nahrungsmitteln. — Centrbl. Bakteriol., I. Abth., 1899, **25**, 309—311.

Schon seit längerer Zeit werden Fluorsalze in den Gährungsgewerben angewendet, da sie die Entwicklung der Spaltpilze unterdrücken, die Hefe aber bis zu gewissen Koncentrationen nicht schädigen. Die Fluorsalze wirken in sauren Lösungen am energischsten; sie wirken weniger stark auf Bakterien, die in sauren Flüssigkeiten zu wachsen gewöhnt sind oder die selbst Säuren erzeugen. 0,5 g Fluornatrium auf 1 l Harn macht diesen fast steril; 0,1 g Fluornatrium reicht hin, um 1 l Harn von vorgeschrittener Zersetzung nach einigen Tagen steril zu machen. Nach Zusatz von 0,2 g Fluornatrium zu 1 l Milch, Most, Wein und Bier hielten sich diese Flüssigkeiten 2 Tage unverändert; die Milch trennte sich am 3. Tage, am 4. Tage bekam der Most eine trübe Haut, das Bier wurde am 10. Tage trübe, der Wein war auch nach dieser Zeit noch unverdorben. Weiter wurde Nährgelatine mit bestimmten Mengen Fluornatrium versetzt und mit verschiedenen Bakterienarten geimpft; die Nährböden mit 0,3 bezw. 0,4 ‰ Fluornatrium blieben nach 10 Tagen sämmtlich steril. Gegenversuche mit einem neuen Präparat, dem Aluminiumlaktat (Liquor alumini lactici), ergaben dieselbe Wirkung erst in Mengen von 4 %. — Zum Nachweise der Fluorsalze in Nahrungsmitteln werden diese verascht und mit geschmolzenem Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre geglüht; es entwickelt sich Flusssäure, welche Fernambukholz strohgelb färbt. Auf diese Weise konnten Fluorsalze zweimal in konservirtem Most (alkoholfreiem Wein), einmal in frischem Most, fünfmal in frischem Hackfleisch und einmal in Wurst nachgewiesen werden. Hiernach scheinen Fluorverbindungen in ausgedehntem Maasse zur Konservirung von Nahrungsmitteln Verwendung zu finden. Die Giftigkeit der Fluorverbindungen hält Verf. nicht für bedeutend. Das Fluornatrium gehört zu den am wenigsten schädlichen Fluorsalzen; Mengen von 0,2 g desselben auf 1 l Flüssigkeit seien auch bei längerem Gebrauche unbedenklich. *K. Windisch.*

M. Gruber: Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrathes über die Zulässigkeit der Verwendung der Fluoride zur Konservirung von Lebensmitteln. — Oesterr. Sanitätswesen 1900, **12**, 53—55. — Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 374.

A. S. Koslowski: Ueber die Anwendung von Formalin zum Konserviren von Lebensmitteln. — Dissert. St. Petersburg; Wratsch 1899, **20**, 245; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Repert. 285.

Frisches, mit Formalindämpfen konservirtes Fleisch hält sich nur kurze Zeit und verändert bald Aussehen und Geschmack. Gekochtes Fleisch, Eier, Fisch, Kartoffeln können 6 Tage in sehr geringen Mengen Formalin, 0,01 g in 1 l, aufbewahrt werden. In einer grösseren Menge trocknen sie ein; Eier bekommen eine knorpelige Festigkeit. 0,01 g Formalin in 20 Litern tötet in 3 Stunden Typhus- und Cholerabacillen auf Lebensmitteln; in grösseren geschlossenen Räumen (0,5 cbm) ist viel mehr Formalin, 0,5 g in 500 l, nöthig. Bouillon und Milch werden selbst von bedeutenden Mengen Formalin nicht geschützt, da dasselbe auf Schimmel und Hefen nur schwach einwirkt. *K. Windisch.*

G. Bruni: Ueber die physiologische Wirkung des Formaldehyds. — Annali Farmacoterapia e Chim. 1899, 324—45.

Verf. bespricht zuerst die einschlägigen Arbeiten von Löw, Trillat, Berlioz und Trillat, Aronson, Gegner, Blum, Schmitt, Abba und Bonvelli, Mosso und Paoletti und beschreibt darauf die von ihm mit einigen Versuchsthieren (Hunde, Ratten, Frösche, Kaninchen) und Mikroorganismen (Staph. pyog. aur., Bac. Eberth, Bac. pyocyaneus) unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten zahlreichen Untersuchungen, deren Ergebnisse er in folgenden Schlusssätzen zusammenfasst:

1. Der Thierkörper verträgt einen Formaldehyd von neutraler Reaktion ganz gut, den Formaldehyd des Handels dagegen, der saure Reaktion zeigt, sehr schlecht. 2. Der Formaldehyd verursacht, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in den Magen gebracht, Erbrechen. 3. Formaldehyd ruft, selbst in sehr verdünnten Lösungen und in kleinen an und für sich unschädlichen Mengen längere Zeit verabreicht, eine Verhärtung derjenigen Gewebe hervor, mit denen er in Berührung kommt. 4. Neutrale Formaldehydlösungen üben auf Bakterien nur eine geringe abschwächende Wirkung aus, dagegen wirken saure Lösungen weit energischer. 5. Bakterienkulturen können selbst durch sehr kleine Mengen Formaldehyd steril gemacht werden; letzterer besitzt übrigens unbedingt eine viel grössere Sterilisationskraft als Borsäure. *Max Müller.*

O. Blank und **H. Finkenbeiner:** Ueber die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2142.

A. Harden hatte in seiner Arbeit „Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd (Proceedings Chem. Soc. **15**, 158—159; Chem. Centrbl. 1899, II, 248) angegeben, dass die Oxydation des Formaldehyds in alkalischer Lösung nur dann vollständig vor sich gehe, wenn der Aldehyd im Ueberschuss vorhanden sei und dass sich daher die Methode der Verff. zur Bestimmung des Formaldehyds nicht eigne. Demgemäss verweisen Verff. auf ihre ausführliche Abhandlung über diesen Gegenstand (Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1898, **31**, 2979—2981) und halten alle darin gemachten Angaben, die inzwischen von ihnen wiederholt auf ihre Brauchbarkeit geprüft wurden, vollkommen aufrecht. *Max Müller.*

G. H. A. Clowes: Analytische Methode zur Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen. (Mitgetheilt von B. Tollens.) — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2841—2848.

Zur Bestimmung des freien Aldehyds giebt es bereits zahlreiche Methoden (siehe die Zusammenstellung von C. E. Smith in Amer. Journ. Pharm. 1898, **70**, 86), jedoch fehlte es bisher an einer Vorschrift, den Formaldehyd in seinen Verbindungen d. h. Methylen, das durch 2 Sauerstoffverbindungen mit anderen Substanzen verbunden ist, schnell quantitativ zu bestimmen. Dies ist nun dem Verf. durch Erhitzen der betreffenden Substanzen mit Phloroglucin und Salzsäure gelungen. Verf. prüfte zuerst das Verhalten des freien Formaldehyds zu Phloroglucin und Salzsäure und verwandte dabei 2,5 ccm einer verdünnten 40 %-igen Formaldehydlösung (1 ccm der Lösung = 0,0206 g Formaldehyd) und 0,3—0,35 g Phloroglucin. Letzteres war vorher unter Erwärmen in 15 ccm Wasser und 15 ccm koncentrirter Salzsäure gelöst und filtrirt worden. Das Gemisch wurde 2 Stunden auf 70—80° erwärmt und am nächsten Tage der Niederschlag in einem mit Asbest beschickten Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, mit 60 ccm Wasser gewaschen,

4 Stunden bei 100° getrocknet und darauf die sehr hygroskopische Substanz in ein Wägegläschen gebracht und gewogen. Da hierbei aus 30 Theilen Formaldehyd 135 bis 136 Theile Phloroglucin geliefert wurden (0,0515 g Formaldehyd gaben 0,2317 und 0,2330 g Phloroglucin), so ergiebt sich hieraus, dass die Reaktion unter Kondensation von gleichen Molekülen Formaldehyd und Phloroglucin unter Abspaltung von Wasser verlaufen ist, denn nach der Gleichung $C_6 H_6 O_3 + CH_2 O = C_7 H_6 O_3 + H_2 O$ sollen auf 30 g Formaldehyd 138 g Phloroglucid gebildet werden. Man ist somit im Stande, den Formaldehyd quantitativ in Form eines Kondensationsproduktes — Methylenphloroglucin — zu bestimmen. Dieses Phloroglucid ist in Alkohol schwer, in koncentrirter Kalilauge leicht löslich, wird von Ammoniak angegriffen und durch Salzsäure aus Lösungen ausgefällt. Bei 100° getrocknet, hält es geringe Spuren Wasser zurück, die erst bei 110° entweichen.

Bei der Prüfung verschiedener Methylenderivate auf ihren Gehalt an Methylen oder Formaldehyd zeigte es sich, dass die Spaltung der Methylenverbindungen durch Säuren verchieden leicht ausführbar ist. Bei den meisten der beschriebenen Versuche genügte ein Gemisch von koncentrirter Salzsäure und Wasser, bei einigen musste aber Schwefelsäure angewendet werden. Verf. schlägt daher vor, dass man die betreffende auf Methylen oder Formaldehyd zu prüfende Substanz zuerst mit 5 ccm Wasser und einem Gemische bestehend aus 15 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,19), 15 ccm Wasser und etwas überschüssigem Phloroglucin (2 g) 2 Stunden im Wasserbade bei 70–80° erhitzen soll. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Phloroglucid versetzt man mit etwas koncentrirter Schwefelsäure und erhitzt wieder; fällt jetzt noch Phloroglucid aus, so ist die Salzsäuremischung nicht genügend gewesen, um eine Zersetzung des Methylen-Derivates herbeizuführen. Man muss dann den Versuch wiederholen, indem man zu der Substanz 5 ccm Wasser fügt und darauf ein Gemisch hinzugiebt, das aus 0,3 g Phloroglucin, 10 ccm Wasser, 10 ccm koncentrirter Schwefelsäure hergestellt und nach einstündigem Stehen klar abgesaugt ist. Man erhitzt nun 3 Stunden in einem Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbade, wobei schon nach einigen Minuten eine Trübung und bald darauf ein Niederschlag eintritt. Ist dies nicht der Fall, so erwärmt man über freier Flamme bis zum Auftreten der Trübung und verfährt im Uebrigen dann weiter wie bei der Bestimmung des freien Aldehyds. Bei einigen Versuchen reichte die Koncentration der Schwefelsäure zur Bestimmung nicht aus, Verf. erhöhte deshalb in diesen Fällen den Schwefelsäurezusatz auf 20 ccm. Zur Berechnung der vorhandenen Menge Formaldehyd bezw. Methylen dividirt man das Gewicht des gegen 100° getrockneten Phloroglucids durch 4,6 bezw. 9,85. *Max Müller.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch und Fleischwaaren.

Deutsches Reich. Gesetz, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau Vom 3. Juni 1900.

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden deutscher Kaiser, König von Preussen etc. verordnen im Namen des Reichs nach erfolgter Zustimmung des Bundesraths und des Reich tages, was folgt:

§ 1. Rindvieh, Schweine, Schafe, Ziegen, Pferde und Hunde, deren Fleisch zum G nusse für Menschen verwendet werden soll, unterliegen vor und nach der Schlachtung ein

amtlichen Untersuchung. Durch Beschluss des Bundesrathes kann die Untersuchungspflicht auf anderes Schlachtvieh ausgedehnt werden.

Bei Nothschlachtungen darf die Untersuchung vor der Schlachtung unterbleiben.

Der Fall der Nothschlachtung liegt dann vor, wenn zu befürchten steht, dass das Thier bis zur Ankunft des zuständigen Beschauers verenden oder das Fleisch durch Verschlimmerung des krankhaften Zustandes wesentlich an Werth verlieren werde oder wenn das Thier in Folge eines Unglücksfalles getödtet werden muss.

§ 2. Bei Schlachtthieren, deren Fleisch ausschliesslich im eigenen Haushalte des Besitzers verwendet werden soll, darf, sofern sie keine Merkmale einer die Genusstauglichkeit des Fleisches ausschliessenden Erkrankung zeigen, die Untersuchung vor der Schlachtung und, sofern sich solche Merkmale auch bei der Schlachtung nicht ergeben, auch die Untersuchung nach der Schlachtung unterbleiben.

Eine gewerbsmässige Verwendung von Fleisch, bei welchem auf Grund des Abs. 1 die Untersuchung unterbleibt, ist verboten.

Als eigener Haushalt im Sinne des Abs. 1 ist der Haushalt der Kasernen, Krankenhäuser, Erziehungsanstalten, Speiseanstalten, Gefangenenanstalten, Armenhäuser und ähnlicher Anstalten sowie der Haushalt der Schlächter, Fleischhändler, Gast-, Schank- und Speisewirthe nicht anzusehen.

§ 3. Die Landesregierungen sind befugt, für Gegenden und Zeiten, in denen eine übertragbare Thierkrankeit herrscht, die Untersuchung aller der Seuche ausgesetzten Schlachtthiere anzuordnen.

§ 4. Fleisch im Sinne dieses Gesetzes sind Theile von warmblütigen Thieren, frisch oder zubereitet, sofern sie sich zum Genusse für Menschen eignen. Als Theile gelten auch die aus warmblütigen Thieren hergestellten Fette und Würste, andere Erzeugnisse nur insoweit, als der Bundesrath dies anordnet.

§ 5. Zur Vornahme der Untersuchungen sind Beschaubezirke zu bilden; für jeden derselben ist mindestens ein Beschauer sowie ein Stellvertreter zu bestellen.

Die Bildung der Beschaubezirke und die Bestellung der Beschauer erfolgt durch die Landesbehörden. Für die in den Armee-Konservenfabriken vorzunehmenden Untersuchungen können seitens der Militärverwaltung besondere Beschauer bestellt werden.

Zu Beschauern sind approbirte Thierärzte oder andere Personen, welche genügende Kenntnisse nachgewiesen haben, zu bestellen.

§ 6. Ergiebt sich bei den Untersuchungen das Vorhandensein oder der Verdacht einer Krankheit, für welche die Anzeigepflicht besteht, so ist nach Massgabe der hierüber geltenden Vorschriften zu verfahren.

§ 7. Ergiebt die Untersuchung des lebenden Thieres keinen Grund zur Beanstandung der Schlachtung, so hat der Beschauer sie unter Anordnung der etwa zu beobachtenden besonderen Vorsichtsmassregeln zu genehmigen.

Die Schlachtung des zur Untersuchung gestellten Thieres darf nicht vor der Ertheilung der Genehmigung und nur unter Einhaltung der angeordneten besonderen Vorsichtsmassregeln stattfinden.

Erfolgt die Schlachtung nicht spätestens zwei Tage nach Ertheilung der Genehmigung, so ist sie nur nach erneuter Untersuchung und Genehmigung zulässig.

§ 8. Ergiebt die Untersuchung nach der Schlachtung, dass kein Grund zur Beanstandung des Fleisches vorliegt, so hat der Beschauer es als tauglich zum Genuss für Menschen zu erklären.

Vor der Untersuchung dürfen Theile eines geschlachteten Thieres nicht beseitigt werden.

§ 9. Ergiebt die Untersuchung, dass das Fleisch zum Genusse für Menschen untauglich ist, so hat der Beschauer es vorläufig zu beschlagnahmen, den Besitzer hiervon zu benachrichtigen und der Polizeibehörde sofort Anzeige zu erstatten.

Fleisch, dessen Untauglichkeit sich bei der Untersuchung ergeben hat, darf als Nahrungs- oder Genussmittel für Menschen nicht in Verkehr gebracht werden.

Die Verwendung des Fleisches zu anderen Zwecken kann von der Polizeibehörde zugelassen werden, soweit gesundheitliche Bedenken nicht entgegenstehen. Die Polizeibehörde bestimmt, welche Sicherungsmassregeln gegen eine Verwendung des Fleisches zum Genusse für Menschen zu treffen sind.

Das Fleisch darf nicht vor der polizeilichen Zulassung und nur unter Einhaltung der von der Polizeibehörde angeordneten Sicherungsmassregeln in den Verkehr gebracht werden.

Das Fleisch ist von der Polizeibehörde in unschädlicher Weise zu beseitigen, soweit seine Verwendung zu anderen Zwecken (Abs. 3) nicht zugelassen wird.

§ 10. Ergiebt die Untersuchung, dass das Fleisch zum Genusse für Menschen nur bedingt tauglich ist, so hat der Beschauer es vorläufig zu beschlagnahmen, den Besitzer hiervon zu benachrichtigen und der Polizeibehörde sofort Anzeige zu erstatten. Die Polizeibehörde bestimmt, unter welchen Sicherungsmassregeln das Fleisch zum Genusse für Menschen brauchbar gemacht werden kann.

Fleisch, das bei der Untersuchung als nur bedingt tauglich erkannt worden ist, darf als Nahrungs- und Genussmittel für Menschen nicht in Verkehr gebracht werden, bevor es unter den von der Polizeibehörde angeordneten Sicherungsmassregeln zum Genusse für Menschen brauchbar gemacht worden ist.

Insoweit eine solche Brauchbarmachung unterbleibt, finden die Vorschriften des § 9 Abs. 3 bis 5 entsprechende Anwendung.

§ 11. Der Vertrieb des zum Genusse für Menschen brauchbar gemachten Fleisches (§ 10 Abs. 1) darf nur unter einer diese Beschaffenheit erkennbar machenden Bezeichnung erfolgen.

Fleischhändlern, Gast-, Schank- und Speisewirthen ist der Vertrieb und die Verwendung solchen Fleisches nur mit Genehmigung der Polizeibehörde gestattet; die Genehmigung ist jederzeit widerruflich. An die vorbezeichneten Gewerbetreibenden darf derartiges Fleisch nur abgegeben werden, soweit ihnen eine solche Genehmigung ertheilt worden ist. In den Geschäftsräumen dieser Personen muss an einer in die Augen fallenden Stelle durch deutlichen Anschlag besonders erkennbar gemacht werden, dass Fleisch der im Abs. 1 bezeichneten Beschaffenheit zum Vertriebe oder zur Verwendung kommt.

Fleischhändler dürfen das Fleisch nicht in Räumen feilhalten oder verkaufen, in welchen taugliches Fleisch (§ 8) feilgehalten oder verkauft wird.

§ 12. Die Einfuhr von Fleisch in luftdicht verschlossenen Büchsen oder ähnlichen Gefässen, von Würsten und sonstigen Gemengen aus zerkleinertem Fleische in das Zollinland ist verboten.

Im Uebrigen gelten für die Einfuhr in das Zollinland bis zum 31. December 1903 folgende Bedingungen:

1. Frisches Fleisch darf in das Zollinland nur in ganzen Thierkörpern, die bei Rindvieh, ausschliesslich der Kälber, und bei Schweinen in Hälften zerlegt sein können, eingeführt werden.

Mit den Thierkörpern müssen Brust- und Bauchfell, Lunge, Herz, Nieren, bei Kühen auch das Euter in natürlichem Zusammenhange verbunden sein; der Bundesrath ist ermächtigt, diese Vorschrift auf weitere Organe auszudehnen.

2. Zubereitetes Fleisch darf nur eingeführt werden, wenn nach der Art seiner Gewinnung und Zubereitung Gefahren für die menschliche Gesundheit erfahrungsgemäss ausgeschlossen sind oder die Unschädlichkeit für die menschliche Gesundheit in zuverlässiger Weise bei der Einfuhr sich feststellen lässt. Diese Feststellung gilt als unausführbar insbesondere bei Sendungen von Pöckelfleisch, sofern das Gewicht einzelner Stücke weniger als vier Kilogramm beträgt; auf Schinken, Speck und Därme findet diese Vorschrift keine Anwendung.

Fleisch, welches zwar einer Behandlung zum Zwecke seiner Haltbarmachung unterzogen worden ist, aber die Eigenschaften frischen Fleisches im Wesentlichen behalten hat oder durch entsprechende Behandlung wieder gewinnen kann, ist als zubereitetes Fleisch nicht anzusehen; Fleisch solcher Art unterliegt den Bestimmungen in Ziffer 1.

Für die Zeit nach dem 31. December 1903 sind die Bedingungen für die Einfuhr von Fleisch gesetzlich von Neuem zu regeln. Sollte eine Neuregelung bis zu dem bezeichneten

Zeitpunkte nicht zu Stande kommen, so bleiben die im Absatz 2 festgesetzten Einfuhrbedingungen bis auf Weiteres massgebend.

§ 13. Das in das Zollinland eingehende Fleisch unterliegt bei der Einfuhr einer amtlichen Untersuchung unter Mitwirkung der Zollbehörden. Ausgenommen hiervon ist das nachweislich im Inlande bereits vorschriftsmässig untersuchte und das zur unmittelbaren Durchfuhr bestimmte Fleisch.

Die Einfuhr von Fleisch darf nur über bestimmte Zollämter erfolgen. Der Bundesrath bezeichnet diese Aemter sowie diejenigen Zoll- und Steuerstellen, bei welchen die Untersuchung des Fleisches stattfinden kann.

§ 14. Auf Wildpret und Federvieh, ferner auf das zum Reiseverbrauche mitgeführte Fleisch finden die Bestimmungen der §§ 12 und 13 nur insoweit Anwendung, als der Bundesrath dies anordnet.

Für das im kleinen Grenzverkehre sowie im Mess- und Marktverkehre des Grenzbezirks eingehende Fleisch können durch Anordnung der Landesregierungen Ausnahmen von den Bestimmungen der §§ 12 und 13 zugelassen werden.

§ 15. Der Bundesrath ist ermächtigt, weitergehende Einfuhrverbote und Einfuhrbeschränkungen, als in den §§ 12 und 13 vorgesehen sind, zu beschliessen.

§ 16. Die Vorschriften des § 8 Absatz 1 und der §§ 9 bis 11 gelten auch für das in das Zollinland eingehende Fleisch. An Stelle der unschädlichen Beseitigung des Fleisches oder an Stelle der polizeilicherseits anzuordnenden Sicherungsmassregeln kann jedoch, insoweit gesundheitliche Bedenken nicht entgegenstehen, die Wiederausfuhr des Fleisches unter entsprechenden Vorsichtsmassnahmen zugelassen werden.

§ 17. Fleisch, welches zwar nicht für den menschlichen Genuss bestimmt ist, aber dazu verwendet werden kann, darf zur Einfuhr ohne Untersuchung zugelassen werden, nachdem es zum Genusse für Menschen unbrauchbar gemacht ist.

§ 18. Bei Pferden muss die Untersuchung (§ 1) durch approbirte Thierärzte vorgenommen werden.

Der Vertrieb von Pferdefleisch sowie die Einfuhr solchen Fleisches in das Zollinland darf nur unter einer Bezeichnung erfolgen, welche in deutscher Sprache das Fleisch als Pferdefleisch erkennbar macht.

Fleischhändlern, Gast-, Schank- und Speisewirthen ist der Vertrieb und die Verwendung von Pferdefleisch nur mit Genehmigung der Polizeibehörde gestattet; die Genehmigung ist jederzeit widerruflich. An die vorbezeichneten Gewerbetreibenden darf Pferdefleisch nur abgegeben werden, soweit ihnen eine solche Genehmigung ertheilt worden ist. In den Geschäftsräumen dieser Personen muss an einer in die Augen fallenden Stelle durch deutlichen Anschlag besonders erkennbar gemacht werden, dass Pferdefleisch zum Vertriebe oder zur Verwendung kommt.

Fleischhändler dürfen Pferdefleisch nicht in Räumen feilhalten oder verkaufen, in welchen Fleisch von anderen Thieren feilgehalten oder verkauft wird.

Der Bundesrath ist ermächtigt, anzuordnen, dass die vorstehenden Vorschriften auf Esel, Maulesel, Hunde und sonstige seltener zur Schlachtung gelangende Thiere entsprechende Anwendung finden.

§ 19. Der Beschauer hat das Ergebniss der Untersuchung an dem Fleisch kenntlich zu machen. Das aus dem Ausland eingeführte Fleisch ist ausserdem als solches kenntlich zu machen.

Der Bundesrath bestimmt die Art der Kennzeichnung.

§ 20. Fleisch, welches innerhalb des Reiches der amtlichen Untersuchung nach Massgabe der §§ 8 bis 16 unterlegen hat, darf einer abermaligen amtlichen Untersuchung nur zu dem Zweck unterworfen werden, um festzustellen, ob das Fleich inzwischen verdorben ist oder sonst eine gesundheitsschädliche Veränderung seiner Beschaffenheit erlitten hat.

Landesrechtliche Vorschriften, nach denen für Gemeinden mit öffentlichen Schlachthäusern der Vertrieb frischen Fleisches Beschränkungen, insbesondere dem Beschauzwang innerhalb der Gemeinde unterworfen werden kann, bleiben mit der Massgabe unberührt, dass ihre Anwendbarkeit nicht von der Herkunft des Fleisches abhängig gemacht werden darf.

§ 21. Bei der gewerbsmässigen Zubereitung von Fleisch dürfen Stoffe oder Arten des Verfahrens, welche der Waare eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit zu verleihen vermögen, nicht angewendet werden. Es ist verboten, derartig zubereitetes Fleisch aus dem Ausland einzuführen, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in Verkehr zu bringen.

Der Bundesrath bestimmt die Stoffe und die Arten des Verfahrens, auf welche diese Vorschriften Anwendung finden.

Der Bundesrath ordnet an, inwieweit die Vorschriften des Abs. 1 auch auf bestimmte Stoffe und Arten des Verfahrens Anwendung finden, welche eine gesundheitsschädliche oder minderwerthige Beschaffenheit der Waare zu verdecken geeignet sind.

§ 22. Der Bundesrath ist ermächtigt,

1. Vorschriften über den Nachweis genügender Kenntnisse der Fleischbeschauer zu erlassen,

2. Grundsätze aufzustellen, nach welchen die Schlachtvieh- und Fleischbeschau auszuführen und die weitere Behandlung des Schlachtviehs und Fleisches im Falle der Beanstandung stattzufinden hat,

3. die zur Ausführung der Bestimmungen in dem § 12 erforderlichen Anordnungen zu treffen und die Gebühren für die Untersuchung des in das Zollinland eingehenden Fleisches festzusetzen.

§ 23. Wem die Kosten der amtlichen Untersuchung (§ 1) zur Last fallen, regelt sich nach Landesrecht. Im Uebrigen werden die zur Ausführung des Gesetzes erforderlichen Bestimmungen, insoweit nicht der Bundesrath für zuständig erklärt ist oder insoweit er von einer durch § 22 ertheilten Ermächtigung keinen Gebrauch macht, von den Landesregierungen erlassen.

§ 24. Landesrechtliche Vorschriften über die Trichinenschau und über den Vertrieb und die Verwendung von Fleisch, welches zwar zum Genusse für Menschen tauglich, jedoch in seinem Nahrungs- und Genusswerth erheblich herabgesetzt ist, ferner landesrechtliche Vorschriften, welche mit Bezug auf

1. die der Untersuchung zu unterwerfenden Thiere,

2. die Ausführung der Untersuchungen durch approbirte Thierärzte,

3. den Vertrieb beanstandeten Fleisches oder des Fleisches von Thieren der im § 18 bezeichneten Arten

weitergehende Verpflichtungen als dieses Gesetz begründen, sind mit der Massgabe zulässig, dass ihre Anwendbarkeit nicht von der Herkunft des Schlachtviehs oder des Fleisches abhängig gemacht werden darf.

§ 25. Inwieweit die Vorschriften dieses Gesetzes auf das in die Zollausschüsse eingeführte Fleisch Anwendung zu finden haben, bestimmt der Bundesrath.

§ 26. Mit Gefängniss bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausendfünfhundert Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. Wer wissentlich den Vorschriften des § 9 Abs. 2, 4, des § 10 Abs. 2, 3, des § 12 Abs. 1 oder des § 21 Abs. 1, 2 oder einem auf Grund des § 21 Abs. 3 ergangenen Verbote zuwiderhandelt;

2. wer wissentlich Fleisch, das den Vorschriften des § 12 Abs. 1 zuwider eingeführt oder auf Grund des § 17 zum Genusse für Menschen unbrauchbar gemacht worden ist, als Nahrungs- oder Genussmittel für Menschen in Verkehr bringt;

3. wer Kennzeichen der im § 19 vorgesehenen Art fälschlich anbringt oder verfälscht, oder wer wissentlich Fleisch, an welchem die Kennzeichen fälschlich angebracht, verfälscht oder beseitigt worden sind, feilhält oder verkauft.

§ 27. Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. Wer eine der im § 26 No. 1 und 2 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begeht;

2. wer eine Schlachtung vornimmt, bevor das Thier der in diesem Gesetze vorgeschriebenen oder einer auf Grund des § 1 Abs. 1 Satz 2, des § 3, des § 18 Abs. 5 oder des § 24 angeordneten Untersuchung unterworfen worden ist;

3. wer Fleisch in den Verkehr bringt, bevor es der in diesem Gesetze vorgeschriebenen oder einer auf Grund des § 1 Abs. 1 Satz 2, des § 3, des § 14 Abs. 1, des § 18 Abs. 5 oder des § 24 angeordneten Untersuchung unterworfen ist;

4. wer den Vorschriften des § 2 Abs. 2, des § 7 Abs. 2, 3, des § 8 Abs. 2, des § 11, des § 12 Abs. 2, des § 13 Abs. 2 oder des § 18 Abs. 2 bis 4, ingleichen wer den auf Grund des § 15 oder des § 18 Abs. 5 erlassenen Anordnungen oder den auf Grund des § 24 ergehenden landesrechtlichen Vorschriften über den Vertrieb und die Verwendung von Fleisch zuwiderhandelt.

§ 28. In den Fällen des § 26 No. 1 und 2 und des § 27 No. 1 ist neben der Strafe auf die Einziehung des Fleisches zu erkennen. In den Fällen des § 26 No. 3 und des § 27 No. 2 bis 4 kann neben der Strafe auf die Einziehung des Fleisches oder des Thieres erkannt werden. Für die Einziehung ist es ohne Bedeutung, ob der Gegenstand dem Verurtheilten gehört oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurtheilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbstständig erkannt werden.

§ 29. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften des § 16 des bezeichneten Gesetzes finden auch auf Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 30. Diejenigen Vorschriften dieses Gesetzes, welche sich auf die Herstellung der zur Durchführung der Schlachtvieh- und Fleischbeschau erforderlichen Einrichtungen beziehen, treten mit dem Tage der Verkündigung dieses Gesetzes in Kraft.

Im Uebrigen wird der Zeitpunkt, mit welchem das Gesetz ganz oder theilweise in Kraft tritt, durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesraths bestimmt.

Urkundlich unter Unserer Höchsteigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben Neues Palais, den 3. Juni 1900. **Wilhelm.**
(L. S.) Fürst Hohenlohe.

Preussen, Reg.-Bez. Schleswig. Bekanntmachung des Regierungs-Präsidenten, betr. die Konservirung von Hackfleisch. Vom 4. November 1899. — Amtsbl. 1899, 776; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 343—344.

Der Zusatz von schwefligsaurem Salz zu Hackfleisch verschleiert die wahre Beschaffenheit der Waare und ist als eine Fälschung aufzufassen; er ist die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet. Die Gewerbetreibenden, welche von derartigen Konservirungsmitteln Gebrauch machen, haben eine strafrechtliche Verfolgung zu gewärtigen.

Milch.

Preussen. Reg.-Bez. Sigmaringen. Polizei-Verordnung des Regierungs-Präsidenten, betr. den Verkehr mit frischer Kuhmilch, vom 14. November 1899. — Amtsbl. 1899, 231; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 420—421.

Als frische Kuhmilch darf nur Voll- oder Magermilch eingeführt, feilgehalten oder verkauft werden (§ 1). Vom Verkehr ausgeschlossen ist von kranken Kühen stammende, verdorbene, verfälschte, vor Ablauf von acht Tagen nach dem Kalben gewonnene, blutige, schleimige, bittere, schmutzige, ekelerregende, sauer gewordene, mit Wasser, Mehl oder Konservirungsmitteln versetzte Milch (§ 2). Zur Abgabe fremdartiger Stoffe an die Milch geeignete Gefässe, Thongefässe mit schlechter oder schadhafter Glasur, eiserne mit blei-

haltigem Email sind zur Aufbewahrung und für den Transport zur Verkaufsstelle ausgeschlossen. Die Gefässe sind rein zu halten und auf dem Transport fest zu verschliessen. Solche mit entrahmter oder Kindermilch müssen mit entsprechenden dauerhaften, unabnehmbaren Aufschriften versehen werden (§ 3). Die Milch soll in gelüfteten, rein gehaltenen, nicht als Schlaf- oder Krankenzimmer dienenden Räumen aufbewahrt werden. An ansteckenden Krankheiten leidende oder mit solchen in Berührung kommende Personen dürfen mit der Gewinnung, Aufbewahrung und dem Vertrieb von Milch nicht beschäftigt werden (§ 4). Als „Kindermilch" darf nur Vollmilch aus Stallungen verkauft werden, in denen die Viehhaltung von einem Sachverständigen dauernd beaufsichtigt wird (§ 5).

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urtheil des Reichsgerichts, betr. Milchfälschung, vom 6. Mai 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh., Beil. 1900, **5**, 57*.

Die Annahme der Revision, dass die zu 65% mit Wasser verdünnte, ohne Rechtsirrthum als verfälscht erachtete Milch nicht zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr verfälscht sei, weil die Angeklagte sie erst nach Vermischung mit ihrem übrigen Vorrathe habe verkaufen wollen, treffe nicht zu. Habe die verdünnte Milch verkauft werden sollen, so sei es gleichgültig, ob vorher noch eine weitere Mischung habe stattfinden sollen oder nicht; die Verdünnung sei immer zum Zweck des Verkaufs und der Täuschung beim Verkaufe geschehen. Verfälschung liege vor, ob es bei der 65%-igen Verwässerung habe bleiben oder ob diese zu einer 2%-igen habe gemindert werden sollen.

Gewürze.

Preussen. Ministerialerlass, betr. Muskatnüsse, vom 9. April 1900. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 493.

Die Handelskreise und die mit der Nahrungsmittel-Ueberwachung betrauten Organe sollen darauf aufmerksam gemacht werden, dass in Belgien künstliche Muskatnüsse in von echten kaum zu unterscheidender Weise hergestellt werden. Sie sollen aus einem Gemengsel von fein pulverisirten ausgezogenen oder beschädigten Muskatnüssen und etwa 20 Proc. mineralischer Stoffe bestehen. Erkennungszeichen sind: 1. beim Durchschneiden fehlt ihnen die charakteristische pflanzenartige Struktur der echten Nüsse; 2. nach 3 Minuten langem Behandeln mit kochendem Wasser werden sie weich und können mit den Fingern zu Pulver zerrieben werden; 3. beim Verbrennen lassen sie etwa 18 Proc. statt 2 bis 3 Proc. Asche zurück; 4. sie sind im Allgemeinen viel schwerer als natürliche Nüsse. *A. Würzburg.*

Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Die diesjährige **Jahresversammlung** findet am 24. und 25. September in **Bamberg** statt. Mittheilungen über etwaige Anträge, Vorträge u. s. w. werden bis spätestens 15. August erbeten.

Im Namen des Ausschusses:
A. Hilger.

Litteratur.

Bujard, Dr. A. und **Baier, Dr. E.:** Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker zum Gebrauch im Laboratorium für die Arbeiten der Nahrungsmittelkontrolle, gerichtlichen Chemie und anderer Zweige der öffentlichen Chemie. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. Zweite umgearbeitete Auflage. 8° XXII und 454 Seiten nebst Anhang 155 Seiten. Berlin, Julius Springer 1900. Preis geb. 10,00 M.

Reich ausgestattet, zweckmässig vermehrt und kritisch wesentlich verbessert mit Beseitigung manchen unnöthigen Balastes, welcher verschwinden konnte, tritt die 2. Auflage dieses

in Fachkreisen mit Recht geschätzten Hilfsbuches in den Verkehr, deren Verfasser wir beglückwünschen können.

Bei Durchsicht des Inhaltes berührt es angenehm, dass die seit 6 Jahren auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie gemachten Erfahrungen entsprechende Verwerthung gefunden, ja die Herren Verfasser in der kritischen Behandlung der Untersuchungsergebnisse und deren Beurtheilung in der neuen Auflage sich sehr vervollkommnet haben. Kleine Ungleichheiten in der Darstellung einzelner Abschnitte, besonders der vegetabilischen Lebensmittel, bedürfen immer noch der Ausgleichung. Zu begrüssen sind in der neuen Auflage die Aufnahme der Probeentnahme, die Beseitigung des Abschnittes „Untersuchung landwirthschaftlicher Abfallstoffe u. s. w.“, die Vermehrung der Tabellen, nicht minder die Aufnahme sämmtlicher Reichsverordnungen, Vorschriften u. dergl., endlich die Erweiterung der Bakteriologie. Bujard und Baier's Hilfsbuch wird die wohlverdiente Beachtung bei allen Vertretern der Chemie finden, denen die Ausbildung der angewandten Chemie am Herzen liegt und welche Bestrebungen, brauchbare Lehr- und Handbücher zu schaffen, unterstützen. *A. Hilger.*

Serkowsky, Dr. Stanislaw: Milch und ihre Bakterien. 8°. 129 Seiten. Warschau. 1900.

Das Werk enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse der neueren bakteriologischen Untersuchungen der Milch. Zweck der Arbeit ist 1. die Gründe für das Schlechtwerden der Milch und die durch Milchgenuss hervorgerufenen Erkrankungen darzulegen; 2. auf Grundlage wissenschaftlicher Daten eine genaue Erklärung der zur Beseitigung der schädlichen Einflüsse dienenden Verfahren zu geben. — Die 3 ersten Abschnitte handeln von der Zahl, den Arten und den Funktionen der in der Milch vorkommenden unschädlichen wie auch der krankheitserregenden Bakterien. Der 4. Abschnitt enthält die Beschreibung der Quellen der Verunreinigung der Milch, und der letzte Abschnitt die Beschreibung der chemischen und physikalischen Methoden der Milch-Konservirung. *A. Rammul.*

Bürgi, J., Chemiker: Die Fabrikation der kohlensauren Getränke. Praktische Anleitung für Limonadefabrikanten und solche, die es werden wollen. Gr. 8°, 39 Seiten mit 12 Abbildungen. Zürich und Leipzig 1900. Druck und Verlag von Th. Schröter. Preis 1,50 Mk.

Das Werkchen giebt in 8 Abschnitten dem Interessenten in Theorie und Praxis eine kurz zusammengefasste, mit Abbildungen zum besseren Verständniss ausgestattete Darstellung der Herstellung kohlensaurer Getränke, in welcher vom Rohmaterial ab bis zur Flaschenfüllung aller werthvollen Arbeiten und Vorsichtsmassregeln gewissenhaft gedacht wurde. Am Schlusse ist sogar noch der Verordnung gedacht, welche im Kanton Thurgau für die Herstellung und den Verkauf von kohlensauren Wässern und Limonaden besteht.

Der Anfänger in diesem Industriezweige wird in dieser kurzen Zusammenfassung reiches Material finden. *A. Hilger.*

Schönichen, Dr. Walther und **Kalberlah, Dr. Alfred,** Assistenten am Königl. Botanischen Garten zu Halle a. d. S.: B. Eyferth's „Einfachste Lebensformeu“ des Thier- und Pflanzenreiches. Naturgeschichte der mikroskopischen Süsswasserbewohner. Dritte, vollständig neubearbeitete und vermehrte Auflage. Mit über 700 Abbildungen auf 16 Tafeln in Lichtdruck nach Zeichnungen von Dr. A. Kalberlah. Braunschweig 1900. Verlag von Benno Goeritz. Preis 20 M.

Gegenwärtig beginnt die biologische Untersuchung der nutzbaren Gewässer sowohl als auch der Abwässer von immer grösserer, praktischer Bedeutung zu werden. Das vorliegende Werk verdient daher auch an dieser Stelle eine Besprechung. In so umfassender Weise sind die so unendlich mannigfaltigen Organismen des süssen Wassers bisher noch nirgends dargestellt worden. Die übersichtlichen, vortrefflich durchgearbeiteten Bestimmungsschlüssel führen auch den weniger in dieser Formenfülle Bewanderten sicher zum Ziel. Die grosse Zahl von Abbildungen (meist gute Kopieen, vereinzelt auch Originalzeichnungen) werden wegen ihrer fast durchgängigen Klarheit viel zur Erleichterung der Bestimmungen beitragen. Ueberall sind die

bisherigen Resultate der Forschung bis zu der jüngsten Zeit berücksichtigt. An den Anfang jeder grösseren Abtheilung ist eine lebendig und allgemeinverständlich geschriebene Darstellung derselben zusammen mit einer Uebersicht der wichtigsten Arbeiten über die betreffende Gruppe gesetzt. Diese 3. Auflage des seit längerer Zeit vergriffenen Buches ist durch die beiden Herausgeber zu einem vollständig neuen Werke umgestaltet, und in dieser neuen Form ist es unter Anderen auch allen denen, die sich mit mikroskopischer Wasseranalyse beschäftigen, zu empfehlen. *Gg. Bitter.*

---

van Rijn, Dr. J. J. L., Direktor der landwirthschaftlichen Reichsversuchsstation in Mastricht: Die Glykoside. Chemische Monographie der Pflanzenglykoside nebst systematischer Darstellung der künstlichen Glykoside Gr. 8° XVI und 511 Seiten. Berlin, 1900. Gebrüder Borntraeger. Preis geb. 10,00 M.

Wiesner, Dr. Julius, o. ö. Professor der Anatomie und Physiologie der Pflanzen an der Universität Wien: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreichs. Zweite gänzlich umgearbeitete und erweiterte Auflage. Gr. 8° mit vielen Abbildungen im Text. Leipzig 1900, Wilhelm Engelmann. Das Werk, im Umfange von etwa 100 Bogen erscheint zunächst in Lieferungen von je 10 Bogen Umfang zum Preise von 5,00 M. Einzelne Lieferungen zum Preise von 7,50 M.

Koch, Dr. Ludwig, a. o. Professor der Botanik an der Universität Heidelberg: Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studirende der Pharmacie. I. Band: Die Rinden und Hölzer. 4°. Berlin 1900, Gebrüder Borntraeger. Das Werk erscheint in zwanglosen Lieferungen. Preis der ersten Lieferung 3,50 M.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Aachen am 16. — 22. September 1900.

Nach dem vor Kurzem ausgegebenen Programm sind folgende Vorträge angemeldet:

Abtheilung für Nahrungsmittelchemie. 1. Popp-Frankfurt a. M.: Beiträge zur Kenntnis der Enzyme. 2. H. Weller-Darmstadt: a) die Zusammensetzung der Wurstwaaren. b) Eine neue Methode zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaaren und anderen Nahrungsmitteln. 3. A. Classen-Aachen hat das Thema seines Vortrages noch nicht angemeldet.

Abtheilung für Pharmacie und Pharmakognosie. 1. Bernegau-Hannover: Ueber Drogen aus Deutsch-Kamerun. 2. Dieterich-Helfenberg: Zur Werthbestimmung des Senfsamens. 3. Fuchs-Biebrich a. Rh.: Ueber das Dormiol. 4. Partheil-Bonn: Aus der Stickstoffreihe. 5. Paul-Tübingen. a) Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen. b) Die Konstitution der Lösungen von Coffeïn natric.-benzoic. und Theobromin natric.-salicylicum und ähnlicher Präparate. 6. P. Redenz-Aachen: Ueber die Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Quecksilber im Harn und über ihre Empfindlichkeit. 7. C. Schaerges-Basel: Ueber neueste Arzneimittel. 8. Hilger-München hat sich das Thema seines Vortrages vorbehalten.

Abtheilung für Agrikulturchemie, landwirthschaftliches Versuchswesen und landwirthschaftliche Gewerbe. 1. R. Albert-Berlin: Neue Versuche mit zellenfreier Gährung. 2. R. W. Bauer-Berlin: Das Pektin aus Apfelsinenschalen-Essigsäure-Inversion. 3. Schneidewind: Welchen Einfluss hat die Züchtung auf die Nährstoffaufnahme der Zuckerrübe ausgeübt? 4. Münzer-Halle hat das Thema seines Vortrages noch nicht angemeldet.

Schluss der Redaktion am 1. August 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. **September.** Heft 9.

Ueber die Zusammensetzung und die Untersuchung der Cichorienwurzel.

Von

Jules Wolff in Paris.

In einer in den Annales de Chimie analytique[1]) veröffentlichten Abhandlung waren wir bemüht, die Beziehungen, die zwischen den in der frischen, der gedörrten und gerösteten Cichorienwurzel enthaltenen wesentlichen Bestandtheilen bestehen, hervorzuheben. Wir hatten gefunden, dass der Hauptbestandtheil dieser Wurzeln Inulin in verschiedenen Formen ist, dessen Konstitution wir aber nicht weiter ergründet hatten. Wir hatten Inulin und diesem ähnliche Körper in Mengen von 15 % im frischen Wurzelfleisch, von 45 bis 50 % in der gedörrten Wurzel und von 4 bis 9 % in der gerösteten Cichorie angetroffen; diese Verminderung des Inulingehaltes ist auf die Röstung zurückzuführen, die die grösste Menge dieses Kohlenhydrates tiefgehend verändert unter Bildung neuer Körper, wie Rechts- und Linksdextrin, Caramelsubstanzen, Dextrose und Lävulose, Pyrinulin u. s. w.

Wir hatten auch die Gesammtstickstoffsubstanzen bestimmt. Während in den grünen Wurzeln die Stickstoffsubstanzen 1,3 % nicht überschreiten, erheben sie sich in der gerösteten Cichorie auf 6 %, wovon ungefähr die Hälfte löslich ist. Die Feststellung dieser Thatsache scheint uns interessant für die Rolle, die die Cichorie in der Ernährung der arbeitenden Klassen spielt.

Die vergleichende Untersuchung der Cichorie in ihren drei Formen lieferte uns folgende Ergebnisse:

Nähere Bezeichnung	Wasser	Asche	Lävulose und Dextrose	Inulin	Caramel	Cellulose	Stickstoffsubstanz: Gesammtmenge	Stickstoffsubstanz: Lösliche	Fett	Wässeriges Extract
Frische Wurzel . .	79,2	1,11	0,6	15,0	—	1,3	1,15	—	—	—
Gedörrte - . .	17,0	—	6,0	45—50	—	—	—	—	—	—
Geröstete - . .	16,0	2,75	14,4	9,6	9,0	9,1	6,15	3,2	1,7	61,0

[1]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 255; 4, 157—162 und 187—193.

Die Fettsubstanzen scheinen bei der Röstung zugesetzt worden zu sein; es steht denn auch fest, dass die Cichorienfabrikanten ihrem Erzeugniss ungefähr 2 % Butter oder Fett zusetzen, um ihm Glanz zu verleihen.

Auf Veranlassung von H. Pellet, der sich für unsere Untersuchungen interessirte, haben wir im November 1899 unsere Studien über Cichorienwurzeln, die aus der nämlichen Gegend stammten und im November geerntet waren, wieder aufgenommen; dann haben wir diese Studie auch auf die gleichen Wurzeln etwas vor dem Keimen, d. h. einen Monat später ausgedehnt.

Wir haben dabei kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Wurzeln feststellen können, die wir hier mittheilen zu sollen glauben. Beim Vergleich der im Vorjahre erhaltenen Befunde mit den letzten Beobachtungen über die im Oktober geernteten Wurzeln der gleichen Herkunft, schlossen wir, dass die Mengen und die Natur des Inulins mit den atmosphärischen Bedingungen, der Grösse der Wurzeln und dem Grad ihrer Reife in gewissen Grenzen schwanken. Es liegt in der Natur des Inulins, dass sich diese Schwankungen bei ihm am meisten fühlbar machen.

Der scheinbare Gehalt des Saftes an activem, unvergährbarem Inulin, aus dem Drehungsvermögen $\alpha D = -36{,}57$ (1 g in 100 ccm dreht $-3{,}38^0$) berechnet ergab an Inulin:

	Oktober 1898	November 1899	December 1899
in 100 ccm Saft	15,3 g	11,04 g (mittlere Wurzel)	8,6 g (mittlere Wurzel)
			10,6 g (dicke -)

Die im Wurzelfleische der frischen Wurzel enthaltenen Gesammtkohlenhydrate, als Lävulose berechnet, ergaben:

Oktober 1898	November 1899	December 1899
17 %	18,3 %	18,3 % (mittlere und dicke Wurzeln)

Der scheinbare Inulingehalt des Wurzelfleisches betrug:

12,6 %	8,1 % (mittlere Wurzeln)	6,1 % (mittlere Wurzeln)

Unsere Ansicht über das Wesen und die Natur der das Inulin begleitenden und ihm ähnlichen Körper haben wir gleichfalls ändern müssen, und wir glauben, dass diese Körper denen sehr nahe stehen, die Tanret[1]) in den Topinamburknollen angegeben hat.

Aus praktischen Gründen haben wir diese Körper in zwei gut unterschiedene Gruppen getheilt; in solche, die mit Hefe nicht direkt vergähren und hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) aus gewöhnlichem Inulin vom Drehungsvermögen $\alpha D = -36{,}57^0$ (nach Lescoeur und Morelle) bestehen, und solche, die der direkten Gährung fähig sind, wie die Inuline, deren Drehung gering oder fast gleich Null ist.

Bei unseren ersten Untersuchungen über die Cichorienwurzel entsprach die aus der direkten Drehung der Lösungen berechnete Inulinmenge nur annähernd

[1]) Compt. rend. 1893, **117**, 50.

derjenigen, die sich aus der Drehung der Lävulose ergab, die bei der Inversion aus dem Inulin entstanden war. Mit Unrecht hatten wir die beobachteten Abweichungen einem geringen Gehalt an Synantrose zugeschrieben. Obwohl der beobachtete Unterschied theilweise von rechtsdrehenden Körpern herrührt, bemerkten wir in der Folge, dass er hauptsächlich durch die aktiven, inulinähnlichen Substanzen verursacht war, die das polarisirte Licht nur sehr wenig links drehen, durch Bierhefe sowie das eigene Gährungsferment der Wurzel direkt vergähren und in kaltem Wasser in jedem Verhältniss löslich sind. Die Hydrolyse führt sie in Lävulose über, worin sie sich dem unvergährbaren Inulin nähern. Wie unsere Untersuchungen ergaben, bildet sich neben Lävulose eine geringe Menge Dextrose.

Bei der polarimetrischen Untersuchung der Lösung aus Wurzeln vom Jahre 1899 war es uns aufgefallen, dass die durch eine bestimmte Menge von aktivem Inulin bewirkte direkte Drehung geringer war, als sie bei Wurzeln des Vorjahres bei der gleichen Menge beobachtet wurde. Nach der Hydrolyse haben wir dagegen eine ganz gleiche Menge Lävulose erhalten. Infolge dieser Beobachtungen haben wir eine Reihe von Versuchen zum Zwecke der Charakterisirung der verschiedenen Kohlenhydrate, die das gewöhnliche Inulin zu begleiten scheinen, ausgeführt. Wir konnten einige dieser Körper durch aufeinanderfolgendes Erschöpfen der Substanz mit kaltem Alkohol von verschiedener Stärke trennen. Etwa 50 g Wurzelfleisch wurden bei 100° getrocknet, zunächst zur Entfernung der reducirenden Stoffe mit kaltem 80 %-igem Alkohol erschöpft und diese Behandlung wiederholt. Nach dem Verdampfen des Alkohols erhält man eine wässerige Lösung, die man noch mit etwas Wasser verdünnt, dann setzt man Bleiacetat und Natriumsulfat im Ueberschusse hinzu und filtrirt. Zum Filtrat giebt man das Zehnfache seines Volumens absoluten Alkohol. Das unlösliche Inulin und der Ueberschuss des Natriumsulfates fallen dadurch aus. Man filtrirt und giebt zum Filtrat das gleiche Volumen Aether. Es entsteht eine milchige Trübung und nach einigen Stunden klärt sich die Flüssigkeit unter Bildung eines durchsichtigen, braunen, gummiartigen, an Dextrin erinnernden Bodensatzes. Die in kaltem Wasser gelöste und mit etwas Thierkohle entfärbte Substanz wird filtrirt, auf ein bestimmtes Volumen (50 ccm) gebracht und polarisirt. Die Ergebnisse waren (für 50 ccm) folgende:

Direkte Drehung — 5°.
Reducirende Substanz 0,227 g.
Drehung nach der Inversion — 30° (bei 21°).
Gesammte reducirende Substanz (als Lävulose berechnet)

durch Kupfer-Reduktion	aus der Drehung
4,24 g	3,61 g

Die beiden Befunde lassen auf die Anwesenheit einer gewissen Menge Dextrose schliessen.

Die nämliche Substanzmenge wurde darauf auch mit kaltem 90 %-igem Alkohol erschöpft und die Behandlung wie oben fortgesetzt. Die Befunde waren für 50 ccm folgende:

Direkte Drehung — 2,5°.

Reducirende Substanz 0,227 g.

Drehung nach der Inversion — 26,5° (bei 25°).

Nach der Inversion:

Gesammte reducirende Substanz (als Lävulose berechnet)

durch Kupfer-Reduktion	aus der Drehung
4,3 g	3,3 g

Wir bemerken eine Verminderung des direkten Drehungsvermögens der so erhaltenen Substanz nämlich — 2,5° an Stelle von — 5°. Nach der Inversion ist die Drehung fast die gleiche, wie die vorher beobachtete. Es ergiebt sich auch hier die Gegenwart einer gewissen Menge Dextrose.

Wir haben die Drehung einer dieser invertirten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 25 und 50° C.) bestimmt und sie gleich der gefunden, wie sie für Lävulose sich nach der Formel von Jungfleisch und Grimbert berehnet.

26,5 bei 52,5°	28,2 bei 44°	30,0 bei 34°	31,4 bei 28°
27,3 - 50°	28,4 - 42°	30,6 - 32,5°	31,7 - 27°
27,8 - 47°	28,8 - 40°	30,7 - 32°	31,9 - 26°
28,0 - 46°	29,8 - 35°	31,3 - 29°	32,1 - 25°

Wir suchten in praktischer Weise die genauen Mengen des im Wurzelfleisch enthaltenen unvergährbaren Inulins zu bestimmen; die bald nach der Zerkleinerung bei 100° getrocknete Wurzel verliert keine ihrer Eigenschaften. Die vergährbaren und die unvergährbaren Substanzen halten sich monatelang ohne merkliche Veränderung.

Auch ein im Wasserbad völlig ausgetrocknetes Gemisch des Saftes mit feinem Sand und etwas Calciumkarbonat konnten wir mehrere Monate lang aufheben. Nach einigen Wochen war diese Mischung steinhart geworden. Wenn man die so erhärtete Substanz in heissem Wasser löst und mit einigen Tropfen Schwefelsäure ansäuert, so kann man diesen Saft der Gährung unterwerfen. Beim Einhalten einer Temperatur von etwa 27° erhielten wir mit untergähriger Bierhefe eine sehr starke alkoholische Gährung, nach deren Beendigung der Alkohol abdestillirt wurde. Der wässerige Rückstand, der vor dem Aufkochen noch unverändertes Inulin, nach beendeter Destillation aber nur noch von der Umwandelung des Inulins herrührende Lävulose enthält, wird von Neuem mit Hefe versetzt. Die Gährung beginnt alsbald wieder und erzeugt eine weitere Menge Alkohol. Die bei der zweiten Destillation gewonnene Alkoholmenge stellt etwas mehr als ein Drittel des Gesammtalkohols dar. Die so erhaltenen Alkoholmengen betrugen für den verdünnten Saft (25 g in 100 ccm):

Alkohol der ersten Destillation	8,6 Vol.-%	bei 15°
- - zweiten -	4,9 Vol.-%	- 15°
	13,5	

Das Verhältniss des Gesammtalkohols zu der bei der zweiten Destillation erhaltenen Alkoholmenge ist demnach $\frac{13,5}{4,9} = 2,7$.

Diese Verhältnisszahl fällt mit den bei dem folgenden Verfahren erhaltenen Zahlen zusammen, das eine völlige Trennung des unvergährbaren Inulins von den ihm ähnlichen vergährbaren Substanzen gestattet.

Wir richten zwei Kolben von 200 ccm her, bringen in jeden 16 g getrocknete Cichorie und 150 ccm Wasser, bewirken das Ausziehen der Substanz durch 1—2-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 80° und lassen dann erkalten. Die Flüssigkeit des einen Kolbens (b) wird darauf mit untergähriger Bierhefe versetzt und bei etwa 27° der alkoholischen Gährung überlassen, während die andere (a) nach der Klärung und Auffüllung auf 200 ccm der Analyse unterworfen wird.

Auf 100 Theile Trockensubstanz:

Kolben a:

Direkte Drehung — 9,4° bei 15° entsprechend 30,8 % scheinbarem Gehalt an aktivem Inulin.

Drehung nach der Inversion — 38,2° bei 15° = 53 % (als Lävulose berechnet).

Gesammt-Inversionssubstanz, durch Kupferreduktion bestimmt und als Lävulose berechnet, 66 %.

Die Differenz zwischen 66 und 53 fällt auf Dextrose. Die Dextrosemenge beträgt ungefähr 6—8 %.

Kolben b:

Man hält die Temperatur zwischen 27 und 29°. Nach Beendigung der Gährung erwärmt man im Wasserbade, um Kohlensäure und Alkohol zu vertreiben, lässt erkalten, klärt mit 10 ccm Bleiacetat vom spec. Gew. 1,65, bringt auf 200 ccm, filtrirt und schreitet zur Analyse. Es ergab sich auf Trockensubstanz berechnet:

Direkte Drehung bei 15° — 6,6°, entsprechend 21,6 %, welche den wirklichen Gehalt an aktivem Inulin darstellen.

Drehung nach der Inversion — 17,0° bei 15°, entsprechend 21,9 %, die den wirklichen Gehalt an aktivem Inulin darstellen, = 24,3 % Lävulose.

Gesammt-Inversionssubstanz, durch Kupferreduction bestimmt, 22,3 %, die den wirklichen Gehalt an aktivem Inulin darstellen, = 24,5 % Lävulose

Wir sehen, dass die nach der Gährung für aktives Inulin gefundenen Zahlen bei den drei Arbeitsweisen übereinstimmen.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Befunde haben wir eine vergleichende Untersuchung mit möglichst reinem aktivem Inulin ausgeführt, von dem wir 5 g in 100 ccm Wasser lösten. Dieses Inulin enthielt 11,5 % Wasser. Die direkte Drehung betrug — 15°, die Drehung nach der Inversion — 37,5° bei 15° C.

Die beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion entsprechen den im vorhergehenden Versuch gefundenen.

Man kann somit, wie wir gezeigt haben, die wirkliche Menge des im Wurzelfleisch enthaltenen unvergährbaren Inulins sowohl direkt wie in der Trockensubstanz bestimmen. Aus der Differenz mit den Gesammt-Inversionssubstanzen erhält man die Menge des direkt vergährbaren Inulins. Wir fanden:

In der Trockensubstanz

a) Gesammt-Inversionssubstanz (als Lävulose berechnet)		b) Inulin (als Lävulose berechnet)		c) Vergährbares Inulin (als Lävulose berechnet)	$\frac{c}{b}$
66,0 %	—	24,3 %	=	41,7 %	$\frac{41,7}{24,3} = 1,7$

In 100 ccm des gelösten Saftes

a) Gesammt-alkohol		b) Alkohol der zweiten Destillation		c) Alkohol der ersten Destillation	$\frac{c}{b}$
13,5 Vol.-%	—	4,9 Vol.-%	=	8,6 Vol.-%	$\frac{8,6}{4,9} = 1,7$

Es wird nun leicht sein, die Veränderungen in der Zusammensetzung der Inuline während der Entwickelung der Wurzeln in grossen Zügen zu verfolgen.

Die direkte polarimetrische Untersuchsung der Flüssigkeit, wie sie beim Ausziehen der Substanz erhalten wird, gibt nur eine sehr unvollkommene Vorstellung von der wirklichen Menge des in der Wurzel enthaltenen aktiven Inulins. Thatsächlich vereinigt sich die Wirkung des aktiven Inulins auf das polarisirte Licht mit den gemeinsamen Wirkungen der im Wurzelfleisch enthaltenen reducirenden Körper (Lävulose, Dextrose) und der wenig aktiven Inuline, die gleichfalls eine geringe Linksdrehung zeigen.

Wir haben deshalb die aus der direkten Drehung der Auszüge oder der Säfte berechnete Inulinmenge als „scheinbaren Inulingehalt" bezeichnet.

Den wirklichen Inulingehalt erfährt man, wie wir gezeigt haben, nur durch Ausführung der Gährung der Säfte oder Auszüge.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Saftes.

Sobald der Saft aus der Presse kommt, färbt er sich braun und die Tiefe der Färbung nimmt rasch zu. Die Flüssigkeit bleibt klar, aber eine milchweisse Haut überzieht die Gefässwände. Diese Haut besteht aus Inulin. Nach Verlauf von 24 Stunden verwandelt sich der Saft in eine klebrige Masse von der Farbe des Milchkaffees, worin das Inulin fein vertheilt ist. Zu einer genauen Untersuchung müssen die Saftproben direkt aus dem Sammelgefäss entnommen werden, sobald sie die Presse verlassen haben.

Zu 50 ccm des mit der Pipette genau abgemessenen Saftes setzt man 5 ccm Bleiacetatlösung vom spec. Gew. 1,165, verdünnt auf 100, schüttelt und filtrirt. Die Flüssigkeit geht klar durch das Filter. Es ergaben sich folgende Werthe:

Specifisches Gewicht des Saftes bei 15° 1,103.

100 ccm Saft enthalten:

Trockensubstanz bei 100°	24,5 g
Asche	0,95 -
Reducirende Substanz (als Lävulose berechnet)	1,6 -
Unvergährbares Inulin (Drehung der Lösung 1 : 2 — 14,7°) scheinbarer Gehalt	8,6 -
Gesammtreducirende Substanz nach der Inversion aus der Polarisation (Drehung der Lösung 1 : 2 — 78,9°) als Lävulose berechnet	19,0 -
Wirklich reducirende Substanz (nach der Kupfer-Reduktion als Lävulose berechnet)	22,0 -

Um die Richtigkeit unserer Befunde zu prüfen, haben wir die Menge der durch die Hydrolyse in den Auszügen und Säften gebildeten Mengen Lävulose

und Dextrose zu bestimmen versucht. Beim Vergleiche der Ergebnisse konnten wir feststellen, dass das Verhältniss zwischen diesen beiden reducirenden Kohlenhydraten bei dem Auszuge und dem Safte genau dasselbe war.

H. Pellet[1]) bemerkt hierzu sehr richtig, dass „man in den für die Bestimmung der in einem gegebenen Gewichte reducirender Körper enthaltenen, als Invertzucker berechneten Lävulose und Dextrose allgemein angenommenen Formeln, den Unterschied im Reduktionsvermögen der Rechts- und Linkszucker gegen Kupferlösungen nicht berücksichtigt. Daraus folgt, dass, wenn auch die Ergebnisse noch genau genug sind, solange das Gemenge der reducirenden Körper aus annähernd gleichen Mengen von Lävulose und Dextrose besteht, dies aber nicht mehr der Fall ist, wenn diese Körper in ganz verschiedenen Mengen vorliegen und der eine von beiden Bestandteilen des Invertzuckers den andern bedeutend überwiegt."

Man sieht hieraus, dass wir bei der genauen Bestimmung von Dextrose und Lävulose in unsern Auszügen und Säften vor nicht sehr günstige Bedingungen gestellt sind. Nichtsdestoweniger glauben wir die erhaltenen annähernden Werthe mittheilen zu sollen, die, wenn auch nicht ganz genau, doch immerhin vergleichbar sind.

In dem bei etwa 100° getrockneten Wurzelfleische sowie im Safte fanden wir aus dem Drehungsvermögen der Auszüge nach der Inversion und der Gesammtmenge der reducirenden Zucker folgenden Gehalt an Dextrose und Lävulose:

	Bei ca. 100° getrocknetes Wurzelfleisch	Saft
Lävulose	60,6 %	20,3 %
Dextrose	8,1 %	2,6 %
Verhältniss $\frac{\text{Lävulose}}{\text{Dextrose}}$	$\frac{60,6}{8,1} = 7,5$	$\frac{20,3}{2,6} = 7,8$

Beim Vergleiche dieser Zahlen sehen wir, dass das Verhältniss der beiden reducirenden Körper im Wurzelfleische und Safte der Cichorie das gleiche ist. Die Genauigkeit unserer Befunde ist also wohl dargethan.

Zusammenfassung.

Obwohl diese Studie noch sehr unvollständig ist, erlaubt sie doch, sich über den praktischen Nutzen Rechenschaft zu geben, den man aus dem Vorhandensein der beträchtlichen Menge Inulin und vergährbarer Körper in der Cichorienwurzel wird ziehen können. Diese Substanzen sind, wie wir sehen, leicht in Alkohol überführbar. Es bleibt zu untersuchen, welches die praktischen Erfolge einer solchen Verwendung der Cichorie sein werden und ob ihre industrielle Ausbeutung lohnen wird. Die Topinamburknollen, die in ihren Eigenschaften der Cichorienwurzel nahe stehen, nehmen schon jetzt eine wichtige Stelle in der Alkoholindustrie ein. *Uebersetzt von C. Mai.*

[1]) Bull. de l'assoc. des chimistes de sucrerie et de distillerie 1899/1900, **17**, 772.

Ein neuer Indikator für die Acidimetrie, seine Anwendung zur Bestimmung der Alkalikarbonate und der Borsäure[1]).

Von

Jules Wolff in Paris.

Wenn man Salicylsäure in einem Ueberschusse von 10%-igem Natriumhydroxyd löst und einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzusetzt, bemerkt man beim Neutralisiren des überschüssigen Alkalis mit 10%-iger Schwefelsäure folgende Erscheinungen: Die Anfangs klare und hellgelbe Flüssigkeit nimmt, wenn die Natronlauge gesättigt ist, eine blutrothe Färbung an, die darauf in dunkelviolett übergeht, endlich verblasst und verschwindet; die Flüssigkeit wird wieder hell. Ein Säureüberschuss bewirkt die Ausscheidung von Salicylsäure. Zufolge zahlreicher Beobachtungen habe ich gefunden, dass die blutrothe Färbung dem Sättigungspunkt des Natriumhydroxydes durch die Säure entspricht. Die Empfindlichkeit der Reaktion wächst mit der Verdünnung der Flüssigkeiten. Je schwächer die saueren und alkalischen Lösungen werden, desto empfindlicher wird thatsächlich die Reaktion; sie ist noch sehr deutlich mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und $^1/_{10}$ N.-Schwefel- oder Salzsäure. Beim Arbeiten mit Normal- oder $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und ebensolcher Schwefelsäure, unter Zusatz des rothen Eisensalicylates, das mit Hilfe dieser nämlichen Lösungen empfindlich gemacht wurde, habe ich festgestellt, dass ein einziger Tropfen Natronlauge oder Schwefelsäure im Augenblick der genauen Sättigung einen sehr deutlichen Umschlag erzeugt.

Die Lösungen waren sehr genau mit Phenolphtalein eingestellt und standen vollkommen auf einander ein.

Man kann die verschiedenen Stufen des Vorganges gut verfolgen, indem man in ein Gefäss, das 50 bis 70 ccm destillirtes Wasser enthält, 10 ccm N.-Schwefelsäure bringt, den Indikator zusetzt und dann tropfenweise Natronlauge zulaufen lässt.

Die zuerst farblose Flüssigkeit wird in dem Maasse der Neutralisation der Säure durch die Natronlauge hellviolett, darauf nimmt die Färbung zu, sie wird tiefer und tiefer und geht schliesslich rasch in krappgelb und hellgelb über; ein einziger Tropfen lässt die Krappfarbe in Gelb übergehen. Die gelbe Farbe zeigt den Beginn der Alkalinität an. Nach einigen Augenblicken geht sie von selbst in Krappgelb zurück. Dieser Wechsel wird durch die Kohlensäure verursacht.

Wir haben uns von dieser Thatsache überzeugt, indem wir zu zwei in gleicher Art hergestellten Lösungen einen kleinen Ueberschuss von Natronlauge bis zum bleibenden Gelb zusetzten. In die eine wurde mit einem Glas-

---

1) Diese Arbeit wurde im Auszuge vorgetragen in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften zu Paris vom 23. April 1900 von H. Moissan.

rohr kohlensäurehaltige Ausathmungsluft geblasen, worauf nach einigen Minuten sich die Flüssigkeit dunkelgelb und darauf krapproth färbte. Dieser Farbenton bleibt selbst bei Gegenwart eines grossen Kohlensäureüberschusses bestehen. Die Vergleichslösung hatte sich während dieser Zeit nicht verändert, sie war hellgelb geblieben. Gewöhnliches Wasser, das stets kalkhaltig ist, lässt die krapprothe Färbung in hellgelb übergehen.

Nach Prüfung der Wirkung der verschiedenen Säuren auf unseren Indikator haben wir festgestellt, dass er für Schwefel-, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sehr empfindlich ist; er ist noch empfindlich für Valerian-, Essig- und Ameisensäure, während er für Wein- und Citronensäure kaum empfindlich ist. Unempfindlich ist er für Kohlen-, schweflige-, arsenige-, Oxal- und Borsäure. Seine Empfindlichkeit gegenüber den Alkalien ist sehr gross. Mit Phosphor- und Fluorwasserstoffsäure entsteht keine Violettfärbung und in ihrer Gegenwart kann man weder Schwefelsäure, noch die anderen Säuren damit titriren.

Bei der grossen Empfindlichkeit des Reagenses gegen die meisten Mineralsäuren und die Alkalien kann es sehr gut zu den gewöhnlichen acidimetrischen Bestimmungen dienen. Die Gegenwart von Ammoniumsulfat in den Flüssigkeiten schwächt die Deutlichkeit des Umschlages nicht ab, im Gegensatz zur Verwendung von Phenolphtalein.

Bei einer gewöhnlichen acidimetrischen Titration wird man direkt bis zur hellgelben Farbe gehen, die genau den Beginn der Alkalinität angiebt.

Was die Natur unseres Reagenses betrifft, so konnte diese nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch konnten wir auf Grund gewisser Thatsachen eine annehmbare Formel für unseren Indikator aufstellen.

Wenn man in eine koncentrirte Natriumsalicylatlösung verdünnte Eisenchloridlösung giesst und Sorge trägt, dass die Flüssigkeit neutral bleibt, so bemerkt man zunächst eine tiefrothe Färbung, während sich auf Zusatz weiterer Mengen des Chlorids ein rothbrauner Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und Aether ausgewaschen und analysirt. Ein Theil davon wurde getrocknet, gewogen und geglüht. Das Gewicht des erhaltenen Eisenoxydes entsprach der Formel des Eisensalicylates.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, aber beim Kochen zersetzt sie sich langsam, wobei sich die Flüssigkeit rosaviolett färbt; in Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Sehr verdünnte Schwefel- und Salzsäure zersetzen sie unter Erzeugung der charakteristischen Violettfärbung der Eisensalze mit Salicylsäure. Natriumhydroxyd und -karbonat zersetzen sie selbst in grosser Verdünnung unter Abscheidung von Eisenoxyd. Natriumsalicylat löst sie bei gelindem Erwärmen unter Erzeugung der charakteristischen blutrothen Färbung. Wenn man aus der verdünnten Flüssigkeit das Eisen mit Natronlauge niederschlägt und darauf mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure ansäuert, wird die charakteristische Violettfärbung nicht sofort erscheinen, sondern sich nur sehr langsam entwickeln, da die sehr verdünnte Schwefel-

säure das ausgeschiedene Eisenoxyd nur schwer wieder löst. Setzt man in diesem Augenblick Natriumsalicylat hinzu, so entsteht alsbald die charakteristische rothe Färbung, die durch eine Spur Säure in Violett, durch eine Spur Natronlauge in Gelb übergeht. Man bemerkt ferner, dass sich bei Gegenwart von überschüssigem Natriumsalicylat kein Eisenoxyd mehr aus der alkalischen Flüssigkeit ausscheidet. Das Natriumsalicylat spielt also eine sehr wichtige Rolle bei diesen Reaktionen und es lassen sich hieraus gewisse Schlüsse auf die Zusammensetzung unseres Indikators ziehen. Fassen wir alle Beobachtungen zusammen, so scheint der Indikator, seiner Entstehung nach, einem Doppelsalicylat von Natrium und Eisen zu entsprechen, das wir bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnten, dessen Studium wir aber weiter verfolgen werden.

Es sei noch der Umstand betont, den unser Indikator darbietet, nämlich sich in Gegenwart eines Säureüberschusses zu entfärben. Man wird sich nach dieser Eigenschaft zu richten und daher einen zu grossen Säureüberschuss beim Titriren zu vermeiden haben.

Darstellung des Reagenses.

Man löst ungefähr 6 g Natriumsalicylat in 25 ccm destillirtem Wasser, setzt tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung (Eisenchloridflüssigkeit vom specif. Gewicht 1,280 aufs Zwanzigfache verdünnt) hinzu, bis eine geringe, bleibende Trübung entsteht, filtrirt und bringt auf 200 ccm. Man theilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, die man getrennt empfindlich macht. Um den Farbenumschlag am besten wahrzunehmen, giesst man die Flüssigkeit in zwei weite, cylindrische Gefässe, wodurch man eine niedrige und gut durchsichtige Flüssigkeitsschicht erzielt; die Gefässe stellt man auf weisses Papier und arbeitet bei Tageslicht. Nach diesen Vorbereitungen schreitet man zum Farbenumschlag, derart, dass der eine Theil dem Umschlag durch Natriumhydroxyd (d. h. auf dunkelorange) und der andere dem Umschlag durch Säure (d. h. auf roth) entspricht[1]). Darauf mischt man die beiden Flüssigkeiten und löst 10 g gepulvertes Natriumsalicylat darin auf.

Man erhält so ein koncentrirtes und empfindliches Reagens, von dem man ungefähr 0,5 bis 1 ccm als Indikator beim Titriren verwendet.

Schneller verfährt man, indem man 2 g Salicylsäure in 10 ccm 10%-iger Natronlauge löst, 90 ccm Wasser und 5 ccm obiger verdünnter Eisenchloridlösung hinzusetzt, empfindlich macht und 4 bis 5 g gepulvertes Natriumsalicylat in Lösung bringt.

Wir haben unsere Untersuchungen noch auf die Homologen der Salicylräure und auf die Phenolsäuren, die eine dem Karboxyl benachbarte Hydroxylgruppe enthalten und mit Eisensalzen starke Färbungen geben, ausgedehnt,

[1]) Man sieht den Umschlag am besten beim Arbeiten mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und $^1/_{10}$ N.-Schwefelsäure; darauf nimmt man Normal und $^1/_2$ N.-Lösungen. Das Auge wird sich sehr schnell daran gewöhnen.

um zu sehen, ob sie Indikatoren von gleichen oder verschiedenen Eigenschaften, wie der in Vorstehendem beschriebene, zu liefern vermögen. Diese Untersuchungen hatten keine befriedigenden Ergebnisse und von den Verbindungen, die untersucht wurden, sind die der β- und γ-Resorcylsäure die einzigen, die sich wie die Salicylsäure verhalten.

Anwendung des Indikators zur Bestimmung von Kalium- und Natriumkarbonat.

Im Verlauf dieser Arbeit haben wir gesehen, dass die Kohlensäure auf den Indikator nicht einwirkt und dass selbst ein sehr grosser Ueberschuss dieses Gases die krapprothe Färbung des Eisensalicylates nicht beeinträchtigt. Diese Eigenschaft haben wir mit Vortheil für alkalimetrische Titrationen benutzt. Die Bestimmung der Alkalinität geschieht in der Kälte und ist in koncentrirten, wie in verdünnten Lösungen ausführbar. Für koncentrirte Lösungen bedienen wir uns der Normalnatronlauge, für weniger koncentrirte der $^1/_2$ Normal- und für verdünnte Lösungen der $^1/_{10}$ N.-Natronlauge.

Die alkalischen Lösungen färben sich mit dem Indikator gelb, darauf röthen sie sich in dem Maasse, als Kohlensäure entweicht, und schliesslieh geht die Farbe, wenn die Schwefelsäure im geringen Ueberschusse ist, in Rosaviolett und Violett über. Erst wenn die Schwefelsäure das Natron oder Kali gesättigt hat, sodass die Violettfärbung erscheint, ist die Titration als beendigt zu betrachten.

Um uns Rechenschaft vom Werth dieses Verfahrens zu geben, haben wir vergleichende Versuche unter Verwendung von Lakmus und dem Salicylat ausgeführt und dabei mit Lakmus, wie gewöhnlich, in der Siedehitze gearbeitet.

Die Ergebnisse waren folgende:

	Normal		$^1/_2$ Normal		$^1/_{10}$ Normal	
Salicylat . . .	29,6	25,5	15,4	12,3	7,2	10,9
Lakmus . . .	29,8	25,7	15,55	12,4	7,55	11,1

Anwendung des Indikators zur Bestimmung der Borsäure in den Alkaliboraten.

Die Bestimmung der Borsäure in den Boraten bot lange ernste Schwierigkeiten, da kein Verfahren vorhanden war, das erlaubte in Gegenwart freier Borsäure den Ueberschuss von Mineralsäure zu neutralisiren, der dazu diente, die Borsäure frei zu machen. Jones[1]) hat kürzlich ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem er die Schwefelsäure durch ein Gemisch von Jodid und Jodat, das auf Borsäure nicht einwirkt, neutralisirt. Dieses ein wenig umständliche Verfahren lieferte gute Ergebnisse. A. Stock[2]) hat das Studium dieser Reaktion wieder aufgenommen und einige Abänderungen empfohlen.

[1]) Amer. Journ. Science 1899, [4], 7, 147 und 8, 127. Vergl. auch diese Zeitschrift 1900, 8, 580.

[2]) Compt. rend. 1900, 130, 516.

Das Verfahren, das wir anwenden, hat, dank unserem Indikator, den Vorzug, einfach, rasch und sehr genau zu sein.

Eine beliebige, mit einer bekannten Menge titrirter Schwefelsäure versetzte und mit unserem Indikator gefärbte Borsäurelösung zeigt im Augenblicke der Sättigung der Schwefelsäure durch Natronlauge einen sehr deutlichen Farbenumschlag aus Violett in Krapporange, eine Färbung, die bei Gegenwart eines Alkaliüberschusses bestehen bleibt. Ist die Schwefelsäure in grossem Ueberschusse vorhanden, so entsteht auf Zusatz des Indikators Anfangs keine Färbung, sondern sie entwickelt sich erst in dem Maasse, als die Säure durch das Natron gesättigt wird.

Es sei folgendes Beispiel angeführt:

Man löst 7,387 g krystallisirten Borax ($Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$) in destillirtem Wasser, verdünnt auf 200 ccm (Flüssigkeit A), nimmt 20 ccm davon heraus, setzt hierzu einen Ueberschuss von Schwefelsäure und neutralisirt darauf in Gegenwart des Indikators die Schwefelsäure mit N.-Natronlauge. Die Anfangs farblose Flüssigkeit wird hellviolett, dann verstärkt sich die Färbung und endlich zeigt sich der charakteristische Umschlag; in diesem Augenblicke setzt man 20 ccm Glycerin und einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu, worauf man die Borsäure mit N.-Natronlauge titrirt.

Anfangs färbt sich die Flüssigkeit rosa (das Glycerin, das etwas sauer ist, wirkt auf das Salicylat ein), darauf wird sie heller und heller, in dem Maasse, als man Natronlauge zugiebt. Endlich zeigt sich sehr deutlich der Umschlag des Phenolphtaleïns.

Verbraucht wurden 7,8 ccm N.-Natronlauge, entsprechend (der Koëfficient der Borsäure ist 0,062) 7,8 . 0,062 = 0,4836 g für 20 ccm oder 4,836 g für 200 ccm.

Gefunden: 4,836, berechnet: 4,795 g Borsäure. Der Fehler beträgt also nicht mehr als 0,5 %.

Die Säure des Glycerins muss in Rechnung gezogen werden. Man bestimmt sie eigens, indem man das Glycerin mit der gleichen Menge Wassers, die beim Versuch gedient hat, versetzt. Die zur Neutralisirung nöthigen ccm N.-Natronlauge zieht man von der zur Titration der Borsäure verwendeten Anzahl ccm ab.

Andere Analysen hatten folgende Ergebnisse:

Angewandter Borax		Borsäure gefunden	Borsäure berechnet
11,009	auf 200 ccm gelöst; davon angewandt 25 ccm	7,142 g	7,146 g
11,073		7,26 -	7,19 -
9,6805		6,29 -	6,15 -
9,453		6,156 -	6,136 -
1,001		0,714 -	0,719 -

Bei dem letzten Versuch haben wir mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge gearbeitet. Es ist sehr wichtig, in diesem Falle die Acidität der Mischung von Glycerin und Wasser auch mit $^1/_{10}$ N.-Natronlauge neu zu bestimmen.

Um den Versuch etwas verwickelter zu gestalten, lösten wir in 100 ccm der Flüssigkeit A 7,8 g Ammoniumsulfat und verdünnten auf 200 ccm. Wir

nahmen 50 ccm davon, kochten nach Zusatz eines Natriumhydroxydüberschusses bis zum völligen Verschwinden des Ammoniaks und säuerten mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure wieder an. Dann erhitzten wir 20 Minuten lang auf dem Wasserbade bei etwa 80° zur Vertreibung der Kohlensäure und beendeten die Arbeit wie oben.

Verbraucht wurden 9,7 ccm N.-Natronlauge; 9,7 . 0,062 = 0,6014 g $B(OH)_3$ für 50 ccm. 0,6014 . 8 = 4,8112.

Gefunden: 4,811, berechnet: 4,795 g Borsäure.

Mehrere unter denselben Bedingungen ausgeführte Versuche hatten gleiche Ergebnisse.

Wir betrachteten soeben den gewöhnlichsten Fall der Untersuchung eines Borates. Wenn die zu untersuchende Substanz nur Verunreinigungen wie Ammoniumsulfat enthält, und Substanzen, die durch Filtriren entfernt werden können, so stellt die Untersuchung des Borax eine einfache alkalimetrische Titration von leichter und schneller Ausführbarkeit dar. Wir haben unter diesem Gesichtspunkt einige Untersuchungen mit befriedigenden Ergebnissen ausgeführt.

Wir setzen zu einer Boraxlösung einen genau gemessenen Ueberschuss von N.-Schwefelsäure und titriren in Gegenwart des Indikators die Säure zurück, die nicht mit dem Natron des Borax verbunden ist. Beispiel: Angewandt 11,073 g Borax in 200 ccm Wasser, davon genommen 50 ccm, zugesetzt 24,9 ccm N.-Schwefelsäure, darauf in Gegenwart des Indikators titrirt. Verbraucht 10,4 ccm N.-Natronlauge. 24,9 — 10,4 = 14,5 = 0,580 g Na OH. Nun entspricht $Na_2B_4O_7 + 10H_2O = 2NaOH$, also verhält sich 80 : 382 = 0,580 : x. Gefunden: 11,076 g, angewendet 11,073 g Borax.

In der nämlichen Probe haben wir die Borsäure direkt bestimmt unter Zusatz von 40 ccm Glycerin und einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung.

Gefunden: 7,26 g, berechnet: 7,19 g Borsäure.

Andere Proben hatten folgende Ergebnisse:

	Borax: Angewandt	Borax: Gefunden	Borsäure: Gefunden	Borsäure: Berechnet
Versuch A:	11,009 g	11,078 g	= 7,142 g	7,146 g
- B:	1,101 -	1,100 -	= 0,714 -	0,719 -

Der letzte Versuch B wurde mit einer zehnfach schwächeren Lösung als der Versuch A angestellt, und für letztere Titration $^1/_{10}$ N.-Natronlauge benutzt.

Man wird dieses Verfahren mit Vortheil anwenden, wenn man rasch ein Gemenge von Borax und Borsäure analysiren will.

Beispiele:

	Angewandt: Borax	Angewandt: Borsäure	Berechnet: Gesammt-Borsäure	Gefunden: Borax	Gefunden: Gesammt-Borsäure	Gefunden: Freie Borsäure (Differenz)
	g	g	g	g	g	g
Versuch A:	12,590	3,732	11,904	12,606	12,015	3,832
B:	4,480	4,557	7,465	4,431	7,489	4,613

Uebersetzt von C. Mai.

Ueber die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter.

Von

Jos. Hanuš und **Alb. Stocký.**

Mittheilung aus dem chemischen Institute der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

Seinerzeit veröffentlichte der Eine von uns einen eigenthümlichen Fall von Verschimmeln der Butter. Eine Butterprobe, welche längere Zeit — etwa vier Monate — in einer Blechdose aufbewahrt wurde, bedeckte sich gänzlich mit üppiger Schimmelvegetation; die Butter veränderte ihre Farbe, ihren Geruch und Geschmack: sie war schmutzig gelb, von schimmeligem Geruche und verwandelte sich beim Verseifen erst in eine rothbraune gelatinöse Masse, welche dann in eine Lösung von gleicher Farbe überging. Diesen Farbenumschlag kann man übrigens bei der Verseifung jeder älteren, dem Ranzigwerden anheimfallenden Butter bemerken. Beachtenswerth ist die Vergleichung der analytischen Ergebnisse dieser Butter mit denen der ursprünglichen Butter:

	Ursprüngl. Butter	Verschimmelte Butter
Säurezahl (ccm N.-Natronlauge)	2,6	100,8
Verseifungszahl	224,0	218
Reichert-Meissl'sche Zahl	27,0	24,48
Jodzahl	37,6	36,90
Frei flüchtige Säuren (ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge)	5,6	16,30
Verhältniss der Säurezahl zu freien flüchtigen Säuren	4,6	61,6

Hieraus folgt, dass das Butterfett bis zu einem gewissen Grade verändert worden war. Diese Veränderung zeigt sich in bedeutenden Unterschieden aller Zahlen mit Ausnahme der Jodzahl. Dies weist darauf hin, dass eine Abnahme der Glyceride eingetreten ist, die Menge der ungesättigten Säuren aber sich nicht wesentlich geändert hat, so dass die Umwandlung des Butterfettes, welche durch die Schimmelpilze hervorgerufen worden war, vorherrschend in der Spaltung der Glyceride bestand, so zwar, dass die Glyceride von höherem Molekulargewicht früher der Zerlegung unterlagen, als die von niederem Molekulargewicht bezw. die flüchtigen Säuren. Es entfallen nämlich in der frischen Butterprobe — auf 100 g Butter gerechnet — auf jeden ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, der zur Sättigung der freien flüchtigen Säuren erforderlich ist, 4,6 ccm $^1/_{10}$ N.-Natronlauge, die zur Neutralisation sämmtlicher freien Säuren nöthig sind, während in der schimmeligen Probe dieses Verhältniss 1 : 61,6 beträgt. Dies heisst, dass auf dieselbe Menge freier flüchtigen Säuren in der schimmeligen Butter fast fünfzehnmal mehr sämmtlicher freien Säuren entfällt, als in der ursprünglichen Butter. Zieht man nun auch die Abnahme der Reichert-Meissl'schen Zahl, welche der Abnahme

der flüchtigen Säuren proportional ist, in Erwägung, so sieht man, dass das obere Verhältniss noch 1:15 beträgt und also ganz unserer oben angeführten Behauptung über die Spaltung der Glyceride entspricht. Bei der Vegetation der Schimmelpilze mag wohl auch ein gewisser Theil der flüchtigen Säuren bis auf Wasser und Kohlensäure oxydirt worden sein.

Wie es scheint, lebten die Schimmelpilze anfangs auf Kosten des Kaseins und Milchzuckers, später aber spalteten sie die Glyceride und verbrauchten einerseits das Glycerin als Nahrung, andererseits oxydirten sie in den freigemachten Fettäuren die niedrigeren flüchtigen.

Dieser Fall hat uns bewogen, den Einfluss der Schimmelpilze auf die Butter in grösserem Umfange zu studiren, um die auf Grund jener vereinzelten Thatsache aufgestellten Ansichten zu kontrolliren, und auch die näheren Einzelheiten dieses an sich sehr interessanten Vorganges kennen zu lernen, in der Hoffnung, dass dies vielleicht in einigermaassen zur Klärung jener Widersprüche beitragen würde, welchen man bei der Beurtheilung der ranzigen oder mit einem anderen Fehler behafteten Butter begegnet.

Durch die grosse Liebenswürdigkeit des Herrn Docenten Dr. Lad. Čelakovský standen uns Reinkulturen der Schimmelpilze: Penicillium glaucum, Mucor stolonifer, M. racemosus, M. mucedo, Eurotium repens, Aspergillus glaucus, A. niger, Verticillium glaucum und Botrytis cinerea zu Gebote. Die Aussaaten derselben wurden zuerst auf Obstdekokten kultivirt und dann jede Art besonders der Butter eingeimpft. Die zu den Versuchen benutzte Butter von garantirt guter Qualität wurde nicht von Kasein und Milchzucker befreit, sondern so angewendet, wie sie in den Handel kommt, damit die Versuche unter denselben Verhältnissen vor sich gingen, bei welchen man das Ranzigwerden der Butter stets beobachtet. Die Versuchsbutter wies folgende Zahlen auf: Säurezahl 4,6, Reichert-Meissl'sche Zahl 28,17, Verseifungszahl 225, Jodzahl 39,35, Menge der flüchtigen Säuren 5,2%, Molekulargrösse der flüchtigen Säuren 93.

Zuerst wurden Vorversuche angestellt, um zu erforschen, welcher Schimmelpilz am lebhaftesten auf der Butter vegetirt. Die Butter wurde in dünnen Schichten auf Glastafeln gestrichen und auf jede derselben einer von den angeführten Schimmelpilzen eingeimpft, worauf sie an einem dunklen feuchten Orte aufbewahrt wurden. Bei der fortwährenden Beobachtung wurde folgendes Wachsthum der Schimmelpilze beobachtet: Um die Kultur des Verticillium glaucum herum bildete sich schon am zweiten Tage nach der Impfung ein gelber Kreis, der sich stets vergrösserte, während die Butter immer mehr einen schimmeligen Geruch annahm. Botrytis cinerea begann am vierten Tage nach der Aussaat zu wachsen, Mucor mucedo am sechsten, Mucor racemosus am siebenten Tage. Eurotium repens vegetirte nur in ganz geringem Maasse, Penicillium glaucum, einer der häufigsten Schimmelpilze, zeigte nur ein langsames Wachsthum, ebenso entwickelte sich Aspergillus niger nur schwach, und Mucor stolonifer rief gar keine Aenderung hervor. Nach der Zeit von drei Monaten gedieh am besten und wuchs am schnellsten Mucor

racemosus. Die Butter, welche die letzten Mycelfäden dieses Schimmelpilzes umgaben, war grünlich gelb, mit einem dünnen Ueberzug bedeckt und hatte nicht gerade unangenehmen Geruch. Die Hyphen breiteten sich mehr auf der Oberfläche der Butter aus, in die Tiefe nur unbedeutend eindringend, während Mucor mucedo die ganze Butter durchwuchs, ebenso das Mycelium von Botrytis cinerea in die Butter ganz eingedrungen war. Interessant ist, dass bei diesen Versuchen sich gleichzeitig das immer in der Butter sich vorfindende Oïdium lactis in bedeutendem Maasse entwickelte, dessen Wachsthum also von den übrigen Schimmelpilzen unterstützt wird. Auf ungeimpften Proben, welche dem Lichte ausgesetzt waren, kam es nur sporadisch vor, auf Proben, welche im Dunkeln aufbewahrt worden waren, fand man das Oïdium in grösserer Menge.

Nach drei Monaten wurden die einzelnen Proben analysirt. Alle gefundenen Zahlen beziehen sich auf geschmolzenes, also reines Butterfett. Es wurden folgende Werthe gefunden:

Art der Schimmelpilze	Säurezahl	Reichert-Meissl'sche Zahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Menge der flüchtigen Säuren %	Molekulargrösse der flüchtigen Säuren
Ohne Schimmelpilz	33,2	27,9	225	38,60	5,30	94,6
Penicillium glaucum . . .	57,5	28,8	225	38,90	5,48	95,0
Mucor stolonifer	58,1	29,3	225	39,25	5,90	98,4
„ racemosus	57,1	28,8	225	39,40	5,50	95,5
„ mucedo	58,3	27,8	225	38,20	5,30	95,0
Eurotium repens	55,0	28,3	227	39,10	5,35	94,5
Aspergillus glaucus . . .	56,4	28,8	225	38,95	5,49	95,0
„ niger	56,0	28,2	226	38,50	5,40	96,0
Verticillium glaucum . . .	54,5	28,0	225	38,70	5,25	93,7
Botrytis cinerea	57,9	28,05	228	39,00	5,40	96,0

Bei der Vergleichung dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Analyse der ursprünglichen und dann der nichtgeimpften Butter zeigen sich keine bedeutende Veränderungen; wenn man von der grösseren Säurezahl absieht, stieg nur die Reichert-Meissl'sche Zahl sehr wenig, sowie auch die Molekulargrösse der flüchtigen Säuren, während die Verseifungs- und Jodzahl innerhalb der analytischen Fehlergrenzen mit den ursprünglichen übereinstimmen. Der Einfluss der Schimmelpilze auf das Butterfett konnte also nur auf ihrer Fähigkeit, die Glyceride in ihre Bestandtheile zu spalten, beruhen. Dies ist leicht verständlich, denn in dem Anfangsstadium ihrer Entwickelung beschränkten sie sich sicherlich auf den Verbrauch des Milchzuckers und des Kaseins als stickstoffhaltigen Substrates, und erst in ihrer späteren Vegetationsperiode akkomodirten sie sich genügend den gegebenen Bedingungen, um einen Einfluss auf die Butter ausüben zu können. Bei diesen vorläufigen Versuchen wurde aber erkannt, welche Schimmelpilze auf der Butter am besten gedeihen, und es wurde in den späteren Versuchen ausschliesslich mit der betreffenden Art gearbeitet.

Von den am besten gedeihenden Schimmelpilzen wurde Mucor mucedo gewählt, da sein Mycelium die Butter bis zu bedeutender Tiefe durchwuchs. Derselbe wurde frisch gezüchtet eingeimpft auf frische nicht geschmolzene Butter, welche folgende Zahlen aufwies: Säurezahl 5,1, Reichert-Meissl'sche Zahl 27,17, Verseifungszahl 226, Jodzahl 36,2, Menge der flüchtigen Säuren 5,10%, Molekulargrösse der flüchtigen Säuren 93,70.

Die Butter wurde in dünnen Schichten auf Glasscheiben ausgebreitet und dann durch ein Jahr lang an einem dunklen, feuchten Orte stehen gelassen. Zu gleicher Zeit wurde eine ungeimpfte Probe an einem getrennten Orte, um einer Infektion vorzubeugen, unter denselben Bedingungen aufbewahrt.

Die Butter bedeckte sich während dieser Zeit mit einem filzigen Ueberzug von Schimmelpilzen und war von weissen Mycelfäden ganz durchdrungen, so dass die gelbe Farbe der Butter verschwunden war. Zu gleicher Zeit wurde auch eine Entwicklung von Oïdium bemerkt. Die geschmolzene filtrirte Butter war von schmutziggelber Farbe und hatte einen nicht alzusehr widerlichen Geschmack und Geruch. Die Kontrollprobe wies auch zahlreiche Kolonien des Oïdiums auf.

Neben der gewöhnlichen Analyse des Butterfettes wurde auch die Bestimmung der einzelnen Gruppen der Fettsäuren in den freigemachten Säuren ausgeführt.

Chemische Konstanten	Versuchsprobe mit Schimmelpilzen	Kontrollprobe
Säurezahl	109,5	107,0
Verseifungszahl	217,3	222,1
Aetherzahl	156,3	162,2
Reichert-Meissl'sche Zahl	24,0	24,3
Menge der flüchtigen Säuren	4,9%	4,96%
Molekulargrösse der flüchtigen Säuren	102,2	102,1
Menge der freien flüchtigen Säuren	0,55%	0,40%
Molekulargrösse der freien flüchtigen Säuren	144	154
Jodzahl	35,2	34,1

Die Analyse der freigemachten Fettsäuren, welche in Form ihrer Natriumsalze isolirt wurden, führen wir später an.

Aus den analytischen Werthen im Vergleich mit den Ergebnissen der ursprünglichen Butter leuchtet eine grosse Umwandlung des Butterfettes hervor, eine Umwandlung, welche alle Bestandtheile desselben getroffen hat. Auch in diesem Falle unterlag die Jodzahl der geringsten Aenderung, mithin hatte sich die Menge der ungesättigten Säuren verhältnissmässig nur wenig geändert; dafür ist aber die Acidität der schimmeligen Butter zwanzigmal grösser als die der ursprünglichen. Die Zahl der flüchtigen Säuren ist kleiner, was einen Einfluss auch auf die Verseifungszahl hatte. Die Molekulargrösse der flüchtigen Säuren ist jedoch gestiegen; dies würde darauf hindeuten, dass entweder die

Säuren von minderer Molekulargrösse abgenommen haben, oder dass die Oelsäure in flüchtige Säuren von höherer Molekulargrösse gespalten worden ist, welcher Fall aber ausgeschlossen ist, da die Aenderung der Jodzahl keineswegs jener Menge der Oelsäure entspricht, welche hätte gespalten werden müssen, um jenes Steigen der Molekulargrösse herbeiführen zu können. Es gilt also für diesen Fall die zuerst gemachte Behauptung, dass durch die Entwickelung der Schimmelpilze ein Theil der flüchtigen Säuren und zwar jener der niedrigsten gänzlich zerstört worden ist. Dies stimmt vollkommen überein mit der Vergrösserung der Moleküle, welche eintreten müsste in der Mischung der flüchtigen Säuren, welche 27,17 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge neutralisiren (auf 110 ccm des Destillats von 5 g ursprünglicher Butter bezogen), wenn wir die der Abnahme der Reichert-Meissl'schen Zahl, welche durch die Einwirkung der Schimmelpilze eingetreten ist — also 3,17 ccm $^1/_{10}$ N.-Kalilauge — entsprechende Molekulargrösse, bei der Annahme, dass nur die niedrigsten Säuren (Essigsäure) zerstört wurden, berechnen und von der Molekulargrösse 102,2 subtrahiren; die erhaltene Zahl 92,5 (im Vergleich mit der Molekulargrösse 93,7) stimmt damit genügend überein.

Auf den ersten Blick ist die hohe Molekulargrösse der freien flüchtigen Säuren auffallend. Auch diese Erhöhung entspricht zum einen Theile der Abnahme der flüchtigen Säuren, welche durch die Schimmelpilze bewirkt worden ist, zum anderen Theile dem Umstande, dass die Glyceride der höheren Säuren leichter der Spaltung unterliegen und somit in den freien Säuren das Ueberwiegen der höheren hervorrufen.

Zugleich wurde das Destillat untersucht, ob nicht etwa Stoffe von aldehydartigem Charakter anwesend wären; als Reagens wurde p-Bromphenylhydrazin[1]) und schwefligsaure Fuchsinlösung angewendet; der entstandene braune Niederschlag wie auch die rothe Färbung zeugten für die Gegenwart von Stoffen mit Aldehydgruppe. Die Entstehung dieser aldehydartigen Stoffe liesse sich entweder durch eine Spaltung und Oxydation der Oelsäure (Scala u. andere) erklären, womit die wenn auch geringe Abnahme der Jodzahl in guter Uebereinstimmung stehen würde, oder dadurch, dass das Glycerin, welches den Schimmelpilzen als Nahrungsstoff dient, einer allmählichen Oxydation anheimfällt, so dass intermediäre Produkte, welche die Aldehydgruppe aufweisen, entstehen (Schmidt, Mayrhofer), oder endlich durch eine von den Schimmelpilzen ausgeführte Reduktion der niederen Fettsäuren. In diesem Falle freilich konnte die Reaktion bis auf die Alkohole vorgeschritten sein; diese konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Uebrigens lässt sich diese Frage — nämlich die Entstehung von aldehydartigen Substanzen bei dem Ranzigwerden der Butter — in einem solchen Gemische der verschiedensten Stoffe, wie es eben die Butter ist, nicht gut entscheiden, und dies umso weniger, da es keine

[1]) Nach dem Vermischen einer wässerigen Lösung von p-Bromphenylhydrazin mit dem Destillate trübt sich die Flüssigkeit, je nach der Menge der Aldehyde, entweder sofort oder nach einiger Zeit durch einen braunen Niederschlag.

genaue Methoden zur Bestimmung aller Verbindungen der Butter giebt. Aber auch für den Fall, dass genaue Methoden zur Abscheidung und Bestimmung vorhanden wären, liessen sich die Aldehyde nach ihrer Konstitution aus den verschiedensten Bestandtheilen der Butter, sowohl durch Oxydation als auch durch Reduktion entstanden denken. Zudem aber können wir uns die Thätigkeit sowohl der zahlreichen schon isolirten als auch der noch unbekannten Mikroorganismen, denen wir in der Butter begegnen, zugegeben, dass ihnen eine wichtige Rolle bei dem Ranzigwerden der Butter zukommt, in jeder Richtung verlaufend vorstellen, da ihre Lebensprocesse derzeit noch nicht genau erforscht sind. Damit gerade diese Umstände so weit als möglich beseitigt würden, welche die Beobachtung unsicher machen und bewirken, dass ihre Ergebnisse nur in Form von Hypothesen ausgesprochen werden können, unternahmen wir es, die Untersuchung nur an für sich wohlcharakterisirten Stoffen auszuführen und die Ergebnisse sodann auf die Butter anzuwenden. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche sind derzeit der Schwierigkeit und langen Dauer halber noch nicht beendigt, aber wir können wohl von ihnen in mancher Hinsicht eine Klarlegung dessen erwarten, wie weit der Einfluss des Sauerstoffs der Luft, des Wassers und der Mikroorganismen reicht.

Ueberblicken wir noch einmal die Veränderungen, welche in dem Butterfette in Gegenwart der Schimmelpilze eingetreten sind, so finden wir, dass hier überwiegend eine Spaltung der Glyceride vor sich gegangen ist, woraus zu schliessen wäre, dass die Schimmelpilze während ihrer Entwickelung gezwungen sind, diese Zersetzung auszuführen, um das Glycerin frei zu machen, dessen sie zu ihrer Erhaltung benöthigen; sekundär hat dann wohl eine Oxydation der niederen Fettsäuren stattgefunden, indessen ist, wie oben bemerkt worden war, auch eine Reduktion derselben nicht ausgeschlossen.

Bei der Analyse der Kontrollprobe, welche frei von Schimmelpilzen war und nur das Oïdium enthielt, wurden ganz analoge Veränderungen konstatirt wie in der verschimmelten Butter, wenngleich die Aenderungen nicht jenen hohen Grad erreichten, wie in letzterer. Es müssten also den Veränderungen, welche den Schimmelpilzen zugeschrieben werden, andere Ursachen zu Grunde gelegt werden mit Hinzufügung, dass die Gegenwart der Schimmelpilze diese Umwandlung nur beschleunige. Ein Umstand — nämlich das Vorhandensein des Oïdiums in der Kontrollprobe, sowie eine üppigere Entwickelung des Oïdiums bei der Anwesenheit der Schimmelpilze — mag darauf aber hinweisen, dass die Veränderungen in der Kontrollprobe durch das Oïdium selbst bewirkt sind und in der verschimmelten Butter gleich sind der Summe der Aenderungen, welche die Schimmelpilze und Oïdium hervorgebracht haben. O. Laxa[1]), welcher mit Käse Versuche in Betreff der Umwandlung des Fettes bei dem Reifen der Käse angestellt hat, gelangte zu denselben Ergebnissen; er fasst sie so zusammen, dass das Oïdium eine Spaltung der Glyceride der Fettsäuren aus-

[1]) Diese Zeitschrift 1899, 2, 851.

führe und bestätigt meine Behauptungen, dass die Glyceride mit höherer Molekulargrösse leichter zerlegt werden. Damit stimmen wir auch theilweise überein mit den Ergebnissen der Arbeiten Reimanns[1]), welche in jüngster Zeit — wo jedoch diese Versuche bereits abgeschlossen waren — veröffentlicht worden sind, in welchen Reimann ebenfalls dem Oïdium bezw. den Schimmelpilzen die Fähigkeit zuschreibt, Fettsäuren frei zu machen und so die Acidität der Butter zu erhöhen. Doch erscheint es allzu gewagt, aus diesen wenigen Versuchen zu schliessen, dass die Umwandlung der Butter in solchen Fällen, wo sie an feuchten Orten in nicht gut schliessenden Gefässen aufbewahrt wird, nur durch die Schimmelpilze bezw. durch das Oïdium verursacht wurde, und dies um so mehr, als manche Veränderungen, wie das Auftreten der Aldehyde, sich auf mehrfache Weise erklären lassen und die Stammsubstanzen der Aldehyde die verschiedensten Bestandtheile der Butter sein können. Dazu kommt, dass sich solche aldehydartige Stoffe in steriler Butter auch durch blosse Wirkung der Feuchtigkeit und des Sauerstoffes bilden könnten, ohne dass dabei ein lebender Organismus mit betheiligt sein müsste. Sicher indessen ist, dass bei Gegenwart von Schimmelpilzen diese Veränderungen bedeutend rascher vor sich gehen, und es ist die Aufgabe weiterer Versuche, zu entscheiden, in wie weit die Spaltung der Glyceride und das Auftreten der Aldehyde den Schimmelpilzen bezw. dem Oïdium zuzuschreiben ist und wieviel auf die anderen Ursachen entfällt.

Bei der bedeutenden Acidität der Butter, auf welcher die Schimmelpilze wucherten, erscheint die Frage angemessen, welche Säuren am meisten und schnellsten aus den Glyceriden abgespalten worden waren, und ob auch in diesem Falle die Abspaltung in jener Folge, wie sie seinerzeit von dem Einen von uns beschrieben worden ist[2]), eintrete. Es wurden also auf die in der erwähnten Abhandlung angeführte Weise die Fettsäuren in Form der Natriumsalze freigemacht und diese sodann der Analyse unterworfen. Es wurde nicht nur die Menge der gesättigten und ungesättigten Säuren bestimmt, sondern auch mit Hilfe der Molekulargrösse nach der von Benedict-Ulzer[3]) angegebenen Gleichung die Menge der Palmitin- und Stearinsäure in dem Gemische berechnet. Gefunden wurden folgende Werthe: Unlösliche Säuren 74,26 % von der Sättigungszahl 207,1, der Jodzahl 41,96 und Molekulargrösse 270,9, woraus sich 31,92 % Palmitinsäure, 7,72 % Stearinsäure und 34,60 % Oelsäure ergeben; sodann noch 3,48 % flüchtige Säuren.

Bilden wir die Verhältnisszahlen unter den einzelnen Säuregruppen, so finden wir folgende Zahlen:

Verhältniss der	flüchtigen zu den nichtflüchtigen Säuren (a)	= 1 : 21,3
- -	gesättigten zu den ungesättigten Säuren (b)	= 1 : 11
- -	flüchtigen zu den ungesättigten Säuren (c)	= 1 : 1
- -	flüchtigen zu den gesättigten Säuren (d)	= 1 : 11.

[1]) Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, 6, 131—139 und 209—213.
[2]) Diese Zeitschrift 1900, 3, 324—328.
[3]) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten S. 176.

Beim Vergleiche dieser Verhältnisse mit jenen der frischen Butter, wo a = $^1/_{16}$, b = $^1/_{1,6}$, c = $^1/_6$ und d = $^1/_{9,6}$ ist, können wir scheinbar die in der oben angeführten Arbeit veröffentlichten Ergebnisse bestätigen, nämlich dass die flüchtigen Säuren nicht mit derselben Schnelligkeit abgespalten werden, wie die nichtflüchtigen, indess ist der Unterschied kein allzugrosser und er verringert sich noch, wenn wir einen gewissen Verlust an flüchtigen Säuren in Betracht ziehen, der durch die Abnahme der Reichert-Meissl'schen Zahl angedeutet wird. Es ist dann in diesem Falle das Verhältniss beider Säurearten grösser als in der frischen Butter, woraus zu schliessen wäre, dass durch die Lebensthätigkeit der Schimmelpilze oder des Oïdiums die Glyceride der niederen Säuren zu gleicher Zeit oder etwas früher gespalten werden, oder dass — falls wir gleichzeitig den Einfluss des Luftsauerstoffes und der Feuchtigkeit, welcher gerade in entgegengesetzter Richtung wirkt, zulassen — diese beiden Reaktionen der Schimmelpilze und des Sauerstoffes einander entgegenarbeiten, bis endlich ein Uebergewicht der Thätigkeit der Schimmelpilze eintritt. Was die anderen Säuren betrifft, so schritt die Abspaltung in der schon früher angegebenen Richtung vor, wenn wir von geringen Differenzen absehen, welche ihren Grund auch in der Unsicherheit der analytischen Methoden haben können. Die gefundenen Zahlen würden darauf hinweisen, dass die Glyceride der Oelsäure um ein Geringes schneller oder früher gespalten werden, als die Glyceride der gesättigten Säuren.

Obwohl nun dieser Arbeit der Vorwurf gemacht werden könnte, dass nicht mit steriler Butter gearbeitet worden sei, so treten wir doch mit derselben in die Oeffentlichkeit, da es sich nur in erster Reihe darum handelte, die Veränderungen überhaupt kennen zu lernen, welche durch Einwirkung der Schimmelpilze eintreten, denn oft begegnen wir der Erscheinung, dass die Butter in feuchten, nur ungenügend gelüfteten Räumen (besonders im Winter) aufbewahrt sich mit Schimmelpilzen bedeckt und sich also vor Allem die Frage aufdrängt, bis wie weit der Einfluss der Schimmelpilze reiche. Auf Grund des oben Angeführten lässt sich diese Frage dahin beantworten, dass in dem ersten Entwicklungsstadium (bis zu 3 Monaten) dieser Einfluss keineswegs bedeutend ist, indem nur die Acidität der Butter etwas steigt, die man leicht beseitigen kann, ohne dass indessen die Butter ranzig würde, sodass sie sich nach dem Umschmelzen als Kochbutter noch ganz gut anwenden liesse. Während der weiteren Vegetationsperiode werfen sich die Schimmelpilze nach vollständiger Aufzehrung ihres Nährsubstrates auch auf das eigentliche Butterfett und führen in demselben bedeutende Veränderungen herbei, welche indess doch nicht jenen Grad erreichen, bei welchem wir von einem Ranzigwerden der Butter sprechen könnten. Eher treten in der Butter solche Veränderungen ein, wie sie in manchen Käsen, deren Reifen man den Schimmelpilzen zuschreibt, vor sich gehen.

Mit grösster Wahrscheinlichkeit lässt sich schliessen, dass die Hauptthätigkeit der Schimmelpilze in der Spaltung der Glyceride liegt und nur die Erhöhung der Acidität des Butterfettes zur Folge hat. Das Auftreten der Aldehyde ist eine sekundäre Erscheinung, über welche wir uns noch nicht näher aussprechen

können. Ziehen wir in Erwägung, dass in manchen Schimmelpilzen, wie Penicillium glaucum[1]), Aspergillus niger[2]), sowie in anderen Pilzen (Empusa, Inzenzea asterosperma)[3]) Enzyme gefunden wurden, welche den lipolytischen Fermenten — Lipasen, Steapsin — angehören und die eine Spaltung der Glyceride zu bewirken vermögen, so stellt sich die Lebensthätigkeit der Schimmelpilze folgendermaassen dar:

In der ersten Entwicklungsperiode werfen sich die Schimmelpilze in der Butter nur auf die Nährsubstanzen, welche, wie wir schon oben angeführt haben, aus Kohlenhydraten und stickstoffhaltigen Substanzen bestehen, und dann, wenn ein Mangel an diesen gewöhnlichen Nährsubstanzen eintritt, scheiden sie Enzyme in grösserem Maasse aus, welche das Butterfett zu spalten vermögen und die den Schimmelpilzen das abgespaltene Glycerin als Nährstoff zu Gebote stellen; von den freigemachten Fettsäuren scheinen nur jene von kleinerer Molekulargrösse assimilirt werden zu können. Diese Wirkungsweise der Enzyme beabsichtigen wir nun dem weiteren Studium zu unterwerfen.

Referate.

Allgemeine Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

W. Pauli: Die physikalischen Zustandsänderungen der Eiweisskörper. — Pflüger's Archiv 1899, 78, 315—345.

Verf. stellte sich zunächst eine ca. 12%-ige Eiweisslösung dar, die er durch Schlagen und Filtriren von faserigen Bestandtheilen befreite. In dieser Lösung, die ein Gemisch verschiedener Eiweisskörper (Globuline und Albumine) darstellt, bestimmte er die Gerinnung des Globulins, das einen niedrigeren Koagulationspunkt besitzt als das Albumin. Die auf ihren Gerinnungspunkt zu prüfende Lösung (10 ccm) befand sich in einem Cylinder, der ein in 0,2 Grade getheiltes Thermometer und einen Rührer enthielt. Diese Vorrichtung tauchte in ein Becherglas, das mit Wasser gefüllt und ebenfalls mit Thermometer und Rührer versehen war. Die Wärmezufuhr war derart gehalten, dass äusseres und inneres Gefäss bei stetem Rühren denselben Wärmegrad zeigten. Verf. setzte nun zu je 2 ccm der Eiweisslösung 8 ccm einer bestimmten Salzlösung. Die Salze wurden nach vorher geprüfter neutraler Reaktion in äquimolekularen Mengenverhältnissen unter Berücksichtigung des Krystallwassers und der zugesetzten Eiweisslösung in Koncentrationen von 0,25—8,0% verwendet. Dabei zeigte es sich, dass der Zusammenhang von Gerinnungstemperatur einer Eiweiss-Salzlösung und der zugesetzten Salzmenge immer ein stetiger ist, soweit denselben nicht das Aufhören der Löslichkeit des Salzes oder Globulins unterbricht. Die steigende Koncentration hat im Anfange stets ein Steigen der Gerinnungstemperatur zur Folge. Dieses Ansteigen wird bei arithmetischer Progression des Salzgehaltes langsamer, um in der Regel zu einem Maximum, der höchsten für eine bestimmte Salzeiweiss-

[1]) Gérard, Compt. rend. Soc. Biol. 1897, 124.

[2]) Gérard, Compt. rend. Soc. Biol. 1897, 370.

[3]) Calmus, Compt. rend. Soc. Biol. 1897, 49, 192 und 230.

kombination erreichbaren Gerinnungstemperatur, zu führen. In vielen Fällen schliesst sich an dieses Maximum bei weiterer Zunahme des Salzgehaltes unmittelbar ein Abfall der Gerinnungstemperatur an, in anderen bleibt das Maximum innerhalb der erreichbaren Koncentration stationär, in manchen tritt nach längerer Konstanz ein langsames Sinken des Koagulationspunktes ein. Verf. sucht dann zu beweisen, dass diese Aenderung des Gerinnungspunktes nicht von der Molekülzahl der zugesetzten Salze, sondern vielmehr von der Natur der Salze abhängt. Sind 2 Salze vorhanden, so wird die Gerinnungstemperatur des Eiweisses von der konstanten Menge des einen Salzes bestimmt, während das andere über ein gewisses Minimum hinaus oft um das 5—6-fache schwanken kann, ohne die Gerinnungstemperatur zu beeinflussen. Verf. glaubt, dass es sich hierbei um eine direkte Anlagerung der Ionen an das Eiweissmolekül zu lockeren Verbindungen handelt, deren Affinitäten unter gewissen Bedingungen eine grössere Festigkeit aufweisen. Für diese Annahme spricht auch die Unlöslichkeit des Globulins bei Gegenwart nicht dissociirter Verbindungen (Harnstoff), während der Zusatz eines leicht in seine Ionen zerfallenden Salzes eine sofortige Lösung herbeiführt. Die Lösung des Globulins muss daher als eine Wirkung freier Ionen angesehen werden. *Max Müller.*

W. H. Thompson: Die physiologische Wirkung der Protamine und ihrer Spaltungsprodukte. — Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **29**, 1—19.

Von der Gruppe der einfachsten Eiweissstoffe, der Protamine, sind bisher vier Glieder aus den männlichen Geschlechtsorganen gewisser Fischarten dargestellt worden. Der Verf. hat mit dem Clupeïn aus dem Häring, mit dem Scombrin aus der Makrele und mit dem Sturin aus der Milch des Störs (Vergl. die Arbeiten von Miescher, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 1896, **37**, 100, und von Kossel, Zeitschr. physiol. Chem. 1896, **22**, 176; 1898, **25**, 162; 1898, **26**, 588; diese Zeitschr. 1898, **1**, 55; 1899, **2**, 357), sowie mit deren Spaltungsprodukten und dem nahe verwandten Histon aus der Thymusdrüse des Kalbes physiologische Versuche an Hunden angestellt, welche die nachstehenden Resultate ergeben haben.

Die Protamine besitzen deutliche giftige Wirkung. Sie erniedrigen den Blutdruck stark, verzögern die Blutgerinnung, vermindern die Zahl der im Blutkreislauf anwesenden Leukocyten und üben einen eigenthümlichen Einfluss auf die respiratorischen Funktionen aus.

Die Protone, welche aus den Protaminen durch Hydrolyse entstehen, zeigten bedeutend geringere Giftwirkung als diese. Die letzten Spaltungsprodukte der Protamine, das Arginin, Lysin, Histidin, sowie der neben diesen Basen verbleibende, noch nicht näher untersuchte Rückstand besitzen überhaupt keine giftigen Eigenschaften mehr. Diese müssen daher in der Konstitution des gesammten Protaminmoleküls begründet sein. *A. Hebebrand.*

Walter Hausmann: Ueber die Vertheilung des Stickstoffs im Eiweissmolekül. II. Mittheilung. — Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **29**, 136—145.

In Fortsetzung seiner Arbeiten über die Vertheilung des Stickstoffs im Eiweissmolekül (Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 95—108; diese Zeitschrift 1899, **2**, 657) hat der Verf. nun auch krystallisirtes Oxyhämoglobin, Globin und krystallisirtes Edestin aus Hanfsamen in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Die nach dem früher mitgetheilten Verfahren erhaltenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Der Verf. hat, um neuerdings aufgetauchte Zweifel auf ihre Richtig-

keit zu prüfen, festgestellt, dass die Monoamidosäuren nicht durch Phosphorwolframsäure aus verdünnter saurer Lösung ausgefällt werden; dagegen wird Guanidin unter diesen Bedingungen ausgefällt.

	Amid-stickstoff	Diamino-stickstoff	Monoamino-stickstoff	Stickstoff im Ganzen gefunden statt 100 %
Krystallisiertes Oxyhämoglobin	6,18 %	23,51 %	63,26 %	97,11 [1])
Globin	4,62 -	29,37 -	67,08 -	101,07
Krystallisirtes Edestin	10,25 -	38,15 -	54,99 -	103,39

[1]) Einschliesslich 4,16 % Hämatinstickstoff.

A. Hebebrand.

Ernst Friedmann: Ueber die Bindungsweise des Stickstoffs in primären Albumosen. — Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **29**, 51—58.

Aus Fibrin durch Verdauung hergestellte und nach den Vorschriften von Kühne und seinen Schülern isolirte Albumosen wurden vom Verf. auf die Bindungsweise des in ihnen enthaltenen Stickstoffs untersucht. Als „locker gebundenen Stickstoff" bezeichnet der Verf. denjenigen, der beim aufeinanderfolgenden Destilliren mit Magnesia und Kalk als Ammoniak abgespalten wird. Bei der Protoalbumose A wurden 9,85 % vom Gesammtstickstoff, und zwar 1,82 % durch Magnesia und 8,03 % durch Kalk, bei der Heteroalbumose A 7,03 %, und zwar 5,99 % durch Magnesia und 1,04 % durch Kalk abgespalten.

Beim Erhitzen der bei 105° getrockneten Albumosen mit konc. Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° während 5—6 Stunden wurden die nachstehenden Stickstoffmengen in Procenten der Albumosen erhalten:

Art der Albumose	Gesammt-Stickstoff	Ungelöster Stickstoff	Stickstoff durch Phosphorwolframsäure ausfällbar	Stickstoff durch Phosphorwolframsäure nicht ausfällbar
Protoalbumose	16,85	0,25	5,24	11,24
Heteroalbumose	16,89	0,36	6,27	10,03

A. Hebebrand.

Fr. N. Schulz: Ueber Oxydation von krystallisirtem Eiereiweiss mit Wasserstoffsuperoxyd. — Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **29**, 86—104.

Um zu reinen Oxydationsprodukten des Eiweisses zu gelangen, hat der Verf. sich des Wasserstoffsuperoxydes bedient, da das sonst vielfach verwandte Kaliumpermanganat auch hydrolytische Spaltungen verursacht. Bei der Elementaranalyse des vom Verf. als Ausgangsmaterial benutzten, nach dem Verfahren von Krieger (Inaugural-Diss. Strassburg 1879) krystallisirten Eiereiweisses, ergab sich eine Zusammensetzung des Präparats, welche dasselbe als ein Hydrat des nach dem Hofmeister'schen Verfahren erhältlichen Eiweisses erkennen liess. Der Verf. führt die bezügliche Litteratur an und theilt dann seine Arbeitsweise und die Resultate seiner Untersuchungen mit. Lässt man Wasserstoffsuperoxyd bei Bruttemperatur auf Eiweisslösungen einwirken, dann findet eine Fällung statt, welche nach 8 Tagen eine vollständige ist. Die abgeschiedene, durch mehrmaliges Lösen in wenig Lauge und Fällen mit Säure gereinigte Substanz, das Oxyproteïn, ist ihrer elementaren Zusammensetzung nach als ein Oxydationsprodukt mit Eiweisscharakter aufzufassen, das sich vom gewöhnlichen Eiweiss durch einen höheren Sauerstoffgehalt auszeichnet. Die Oxyprotsulfon-

säure Maly's steht auf derselben Oxydationsstufe wie das Oxyproteïn. Bei Anwendung von gereinigtem Wasserstoffsuperoxyd bildet sich nur Oxyproteïn, während bei der säurehaltigen Handelswaare auch Peptonisation eintritt. *A. Hebebrand.*

Yandell Henderson: Zur Kenntniss des durch Säuren abspaltbaren Stickstoffs der Eiweisskörper. — Zeitschr. physiol. Chem. 1900, **29**, 47—50.

Hausmann (Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **27**, 95—108; diese Zeitschr. 1899, **2**, 657) bezeichnet die Menge des durch Säuren aus den Eiweisskörpern absprengbaren Amidstickstoffs als eine scharf bestimmbare und für die einzelnen Eiweisskörper sehr charakteristische Grösse. Dem gegenüber hat der Verf. bei der Untersuchung einer Anzahl von Eiweisskörpern gefunden, dass die Menge des abspaltbaren Amidstickstoffs von der Kochdauer und der Koncentration der zur Spaltung verwendeten Säure abhängig ist. Hieraus folgt, dass auch die Zahlen für den in Form von Monoamido- und Diamidosäuren vorhandenen Stickstoff, wie sie Hausmann angiebt, unsichere sind. *A. Hebebrand.*

L. Maillard: Ueber ein krystallisirtes Fibrin. — Compt. rend. 1900, **130**, 192 bis 194.

Der Verf. hat beobachtet, dass beim mehrjährigen Stehenlassen von Diphtherieheilserum sich ein aus Eiweisskörpern, Nukleïnen und palmitinsaurem Kalk bestehender Bodensatz bildet. Die durch mikrochemische Reaktionen als Eiweisssubstanzen erkannten Aggregate zeigten zwar nicht die Formen ausgebildeter Krystalle, wohl aber regelmässige Struktur und Doppelbrechung. *A. Hebebrand.*

D. Vitali: Bildung von Aethylalkohol bei der Fäulniss der kohlenhydratfreien Proteïnstoffe. — Boll. chim. farmac. 1899, **38**, 729; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 13.

Bei der Fäulniss der Proteïnstoffe ist zwischen einer sauren und einer später eintretenden alkalischen Periode zu unterscheiden. Bei der letzteren bildet sich, wie der Verf. an von allen reducirenden Substanzen befreitem Pferdefleisch nachgewiesen hat, eine kleine Menge Aethylalkohol. *A. Hebebrand.*

E. Prior und D. Wiegmann: Darstellung und Eigenschaften des Diastase-Achroodextrins III. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 464—468.

Die früher von Prior gemachten Mittheilungen über das Achroodextrin III werden von den Verff. vervollständigt. Dieses Dextrin wurde aus dem durch Einwirkung von Malz auf Kartoffelstärke bei 70° erhaltenen Reaktionsgemisch nach dem Fortschaffen der Hauptmenge der gebildeten Maltose durch Behandeln mit Alkohol isolirt. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens zur Trennung des Achroodextrins III von den anderen Dextrinen sei auf das Original verwiesen. Die Verff. stellten die Einheitlichkeit dieses Dextrins durch verschiedene Prüfungen fest. Das Achroodextrin III stellt ein amorphes, fast weisses, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösliches Pulver dar, das mit Phenylhydrazin nicht reagirt, ein specifisches Drehungsvermögen von 171,1 hat und nach der Formel $2\,C_{12}H_{20}O_{10}$ oder wahrscheinlicher nach $2\,C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ zusammengesetzt ist. Durch Hefe Logos wird das Dextrin vollständig, durch die Hefen Saaz und Frohberg weniger leicht und unvollständig vergohren und zwar direkt.

Die Prüfung der Achroodextrine hat gezeigt, dass es thatsächlich schwer und unvollständig vergährbare Dextrine giebt. *A. Hebebrand.*

Bruno Schilling: Zur Kenntniss der γ-Diamidobenzoësäure und über die Verbindungen derselben mit Zuckerarten. — Dissertation München; Wochenschr. Brauerei 1900, **17**, 83.

Die γ-Diamidobenzoësäure giebt mit den Zuckerarten Kondensationsprodukte, deren Beständigkeit und Schwerlöslichkeit und die damit verbundene verhältnissmässig leichte Reinigung sie in besonderen Fällen zur Identificirung von Zuckerarten geeignet erscheinen lassen. Die Ausbeuten an Kondensationsprodukt sind indessen schlecht. Bei der Oxydation mit Permanganat gehen die Kondensationsprodukte theils in Benzimidazolmonokarbonsäure, theils in die Dikarbonsäure über. *A. Hebebrand.*

Zd. H. Skraup: Notizen über Cellulose und Stärke. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2413—2414.

Franchimont hatte vor längerer Zeit Acetylderivate der Cellulose beschrieben; darunter eine elffach acetylirte Triglykose vom Schmp. 213°, die er durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und konc. Schwefelsäure erhalten hatte. Verf. hat nun gefunden, dass Stärke bei gelinder Acetylirung (wenig Schwefelsäure, niedrige Temperatur) ein Acetylderivat giebt, das mit Alkalien verseift eine Verbindung liefert, die die wichtigsten Eigenschaften der löslichen Stärke besitzt, z. B. von Jod blau gefärbt wird und Kupferlösung nicht reducirt. Acetylirt man dagegen Stärke energisch (viel Schwefelsäure, hohe Temperatur), so erhält man eine Substanz, die Kupferlösung reducirt und von Jod nicht mehr gefärbt wird. Es tritt also dann eine Zersplitterung unter Addition von Essigsäureanhydrid ein, wenigstens spricht hierfür das Verhalten des Rohrzuckers, der bei energischer Acetylirung mit Anhydrid und Schwefelsäure — unter Zugabe von Wasser — eine Pentacetylglukose vom Schmp. 113° gab.

Bei der energischen Acetylirung der Cellulose entsteht durch Addition von Anhydrid eine aus Alkohol oder Essigester kryst. Substanz vom Schmp. 228°, die nach Molekulargewichtsbestimmung und Analyse eine acetylirte Hexose ist und identisch sein dürfte mit der von Franchimont beschriebenen elffach acetylirten Triglykose. Die Acetylbestimmungen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, lieferten schlechte Ergebnisse, so dass unsicher ist, ob das Pentacetylderivat einer gewöhnlichen Hexose oder das Heptacetylderivat eines siebensäurigen Alkohols vorliegt, jedoch ist der Körper sicher kein Glukosederivat, sondern ähnelt vielmehr am meisten in seinem chemischen Verhalten dem Hydrazon der Mannose.

Verf. erwähnt schliesslich noch, dass die aus Cellulose und Stärke bei der Acetylirung entstandenen Verbindungen stets mehr Acetyl enthielten, als sich nach den üblichen Bruttoformeln berechnet. *Max Müller.*

G. Bumcke und **R. Wolffenstein:** Ueber Cellulose. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1899, **32**, 2493—2507.

Die Cellulose wird gewöhnlich als ein Kondensationsprodukt von Dextrin und Glukose angesehen, weil sie leicht in diese Bestandtheile spaltbar ist. Zwischenprodukte der unveränderten Cellulose bis zu diesen Abbauprodukten sind bisher nur 2 bekannt, die Oxycellulose und die Hydrocellulose. Erstere soll sich bei der Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel durch direkte Sauerstoffaufnahme bilden, jedoch weichen die bisherigen Angaben über ihre Eigenschaften sehr von einander ab, auch ist für die Einheitlichkeit der verschiedenen Oxycellulosen noch kein Beweis geliefert. Ebenso widersprechend in Bezug auf Analysenbefund und Eigenschaften sind die An-

gaben über Hydrocellulose, die sich durch Wasseraddition mittels Säure oder Alkali aus der Cellulose bildet. Verff. haben nun versucht, die analytische Zusammensetzung der Oxy- und Hydrocellulose festzustellen. Als Ausgangsmaterial diente ihnen dabei eine von Schleicher und Schüll bezogene Filtrirpapiermasse, die sich bei der chemischen und bakteriologischen Prüfung als ausserordentlich rein erwies. Auf diese Cellulose liessen Verff. zur Darstellung der Oxycellulose destillirtes chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd (4—60%-ig) so lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die Cellulosefaser zu einem Pulver vollkommen zerfallen war. Die Masse wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur völligen Entfernung des Wasserstoffsuperoxydes gewaschen (Kaliumpermanganatprobe), mit Alkohol und Aether vom Wasser befreit und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Verff. erhielten so einen weissen, pulverförmig zerfallenen Körper mit stark reducirenden Eigenschaften, der sich mit Phenylhydrazin verband und fuchsinschweflige Säure röthete. Aus den Analysenergebnissen ging hervor, dass dem Körper die Molekulargrösse $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zukam, Cellulose wird demnach analog wie Rohrzucker zu einer Cellulose von niedrigerem Molekulargewicht invertirt. Der Sauerstoffzutritt an das Cellulosemolekül findet somit nicht direkt statt, sondern es tritt dabei stets eine Hydrolyse ein. Diese neue Cellulose nennen Verff., um auch ihre aldehydischen Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen, Hydralcellulose. Durch Behandeln mit Alkali wird diese Hydralcellulose in Cellulose und Acidcellulose umgewandelt. Letztere unterscheidet sich von der Cellulose durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge, aus der sie durch Säuren wieder ausgefällt werden kann, von der Hydralcellulose durch das Fehlen aldehydischer Eigenschaften. Man kann die Acidcellulose auch direkt aus der Cellulose durch Einwirkung von Natronlauge (30%-ig) oder durch Behandeln mit Schweizer's Reagens gewinnen. Beim Trocknen geht diese Acidcellulose in ihr Lakton über.

Verff. zeigen ferner, dass die Nitroprodukte der Cellulose als Nitrohydrocellulosen anzusprechen sind, denn es gelang ihnen, sowohl aus Cellulose wie auch aus Hydralcellulose und Acidcellulose — also aus hydrolisirten Cellulosen — durch Nitrirung unter gleichen Bedingungen, Nitrokörper herzustellen, die, wie die Analysen, Eigenschaften und Molekulargewichte zeigten, mit einander identisch waren. Nach der von den Verff. angegebenen Bildungsweise der Hydralcellulose aus Cellulose käme letzterer die Formel $C_{72}H_{120}O_{60} = 12\,C_6H_{10}O_5$ zu. *Max Müller.*

O. Loew: Ueber die chemische Natur der Enzyme. — Science 1899, **10**, 955; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 13.

Der Verf. giebt einen Ueberblick über die chemischen Eigenschaften der Enzyme. Nach seiner Ansicht sind die Enzyme fähig zur Umsetzung von Wärmeenergie in chemische Energie und zur Uebertragung dieser auf andere Verbindungen. Sind die Atome der letzteren leicht beweglich, sodass eine andere Atomgruppirung eintreten kann, so ist es verständlich, wie ein Molekül eines Enzyms unzählige Moleküle einer anderen Verbindung nach und nach verändern kann. Was die chemische Natur der Enzyme anbetrifft, so hat der Verf. bereits früher sich dahin geäussert, dass sich die Enzyme wie Proteïnkörper des lebenden Protoplasmas verhalten, welches durch das Vorhandensein chemisch labiler Atomgruppen ausgezeichnet ist. Das dem Protoplasma und den Enzymen gemeinsame Princip besteht in chemischer Labilität. Die specifische Einwirkung eines Enzyms auf eine bestimmte Verbindung ist von der Konfiguration der Moleküle abhängig. *A. Hebebrand.*

W. A. Osborne: Beiträge zur Kenntniss des Invertins. — Zeitschr. physiol. Chem. 1899, **28**, 399—425.

Der Verf. giebt eine Uebersicht über die auf die Darstellung des Invertins aus Hefe bezügliche Litteratur und theilt dann seine eigenen Versuche mit, welche die Fragen beantworten sollten, ob die dem Invertin anhaftenden Mineralbestandtheile nur zufällige Beimengungen sind, und ferner ob die specifisch wirksame Substanz ein Proteïnkörper ist oder ein Gemisch eines solchen mit einem Kohlenhydrat. Zur Gewinnung des reinen Ferments rieb der Verf. 500 g Presshefe mit $^1/_2$ l Alkohol zusammen, liess den Brei 16—24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugte dann den Alkohol ab und vertheilte die rückständige Masse in etwa 500 ccm Chloroformwasser (5 : 1000). Nachdem das häufig umgerührte Gemisch 6 Tage lang bei einer Temperatur von 30 bis 35° gestanden hatte, wurde es direkt in 96 %-igen Alkohol filtrirt. Die flockigen Niederschläge ballten sich zu einem dichten Klumpen zusammen, welcher mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde. Dieses Präparat enthielt nach dem Trocknen noch über ein Drittel an Mineralbestandtheilen. Zur Trennung von diesen erwies sich am geeignetsten die Dialyse. Um diese zu beschleunigen hat der Verf., nach dem Vorgange von Siegfried (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1898, **31**, 1825), einen im Original abgebildeten Apparat konstruirt, welcher den die zu dialysirende Flüssigkeit enthaltenden Pergamentschlauch in fortwährender Bewegung erhält. Der Vorgang der Dialyse dauerte ohne Bewegung der Flüssigkeit 4 Wochen, mit Bewegung 8 Tage. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt des Pergamentschlauches rasch bei niedriger Temperatur (25—30°) im Vakuum auf ein kleines Volum eingedampft und das Extrakt mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether versetzt. Der erhaltene Niederschlag stellt nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen im Vakuum eine zerreibbare, etwas graue Masse dar, welche ein sehr kräftiges Inversionsvermögen besass und noch 1,7—2,24 % Asche ergab. Die Aschenbestandtheile gehören also jedenfalls nicht zur Konstitution des Invertins. An Kohlenstoff wurden 44,3—44,86, an Wasserstoff 6,55—6,69 und an Stickstoff 5,70—6,03 % erhalten.

Den Reaktionen zufolge ist die Gegenwart von gewöhnlichem Eiweiss in dem Invertin ausgeschlossen. Auch Albumosen und Peptone sind nicht vorhanden. Dagegen scheint die Substanz ein Kohlenhydrat chemisch gebunden zu enthalten. Nach dem Kochen mit Salzsäure wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes Osazon erhalten, das bei 196° schmolz und den Stickstoffgehalt des Glykosazons zeigte. *A. Hebebrand.*

Frederick C. Newcombe: Celluloseenzyme. — Ann. of Botany 1899, **13**, No. 49; Wochenschr. Brauerei 1900, **17**, 82.

Die Enzyme von Aspergillus Oryzae, der Keimblätter von Lupinus albus, der Keimblätter und des Samenendosperms von Phoenix dactylifera greifen die Cellulose stärker an als die Stärkekörner. Auch das sehr verdünnte Enzym aus Gerstenmalz greift Cellulose an. *A. Hebebrand.*

E. Bourquelot und **H. Hérissey:** Ueber die Individualität der Seminase, des löslichen Ferments, welches von den Leguminosensamen mit hornartigem Albumen während der Keimung abgeschieden wird. — Compt. rend. 1900, **130**, 340—342.

In früheren Mittheilungen haben die Verff. gezeigt, dass die Samen des Johannisbrots (Journ. Pharm. Chim. 1899 [6], **10**, 438—444; diese Zeitschr. 1900, **3**, 370) und des Bockshornklees, sowie der Luzerne (Compt. rend. 1900, **130**, 42—44) beim Keimen ein Fer-

ment absondern, welches die Kohlenhydrate des Albumens zu verzuckern vermag. Weitere Versuche der Verff. mit Diastase, Malzauszug, Auszug aus gekeimtem Bockshornkleesamen und Luzernesamen einerseits und Kartoffelmehl und dem Albumen der Johannisbrotsamen andererseits ergaben, dass die Diastasewirkung auf das Albumen nur eine mässige war gegenüber der stark verzuckernden Kraft des Ferments der genannten Leguminosen. Aus den Versuchen geht hervor, dass in den Leguminosensamen mit hornartigem Albumen ein von der Diastase verschiedenes Ferment, welches die Verff. Seminase nennen, enthalten ist. *A. Hebebrand.*

A. Bau: Ueber krystallisirte Melibiose. — Zeitschr. Spiritus-Ind. 1899, **22**, 346—347 und 356.

Ernährungslehre.

W. O. Atwater und **F. G. Benedict:** Untersuchungen über den Umsatz von Kraft und Stoff im menschlichen Körper. — U. S. Dep. of Agric. Bull. 69. Washington 1899, 112 Seiten.

Zum Studium der Grundgesetze der Ernährungslehre haben die Verff. eine Reihe von Untersuchungen mit dem von Atwater und Rosa (U. S. Dep. Agric., Washington 1897, Bull. No. 44, 64 Seiten; diese Zeitschrift 1898, **1**, 61) konstruirten Respirations-Kalorimeter angestellt. Besonders erschien es wünschenswerth, den Nachweis von der Erhaltung der Kraft durch quantitative Bestimmungen zu erbringen, wenn auch ohne weiteres angenommen werden muss, dass der Stoffwechsel im thierischen Körper dem Gesetze von der Erhaltung von Stoff und Kraft gehorcht. Der von den Verff. benutzte Apparat ist eine Kombination von Respirationsappart und Kalorimeter und besteht aus den folgenden Haupttheilen: 1. Ein Zimmer von 2,15 m Länge, 1,22 m Breite und 1,92 m Höhe mit dem für einen mehrtägigen Aufenthalt nothwendigen Mobiliar. 2. Einrichtung, um einen fortwährenden Luftwechsel in dem Raume zu ermöglichen. Die Luftmenge wird gemessen und es können mit einer eigens konstruirten „Meterpumpe" derselben bestimmte Mengen entnommen werden zur Bestimmung von Wasser und Kohlensäure. Die Temperatur des Luftstromes wird derartig regulirt, dass die eintretende Luft dieselbe Temperatur hat, wie die austretende. 3. Vorrichtungen, um die Nahrung für die Versuchsperson in das Zimmer hinein- und die Exkremente herauszuschaffen. 4. Apparate zum Messen der Wärme, welche von der Versuchsperson abgegeben wird. Die Wärme wird von einem Strome kalten Wassers aufgenommen, welches durch Röhren im Innern des Zimmers läuft. Durch Regulirung der Temperatur des Wassers vor seinem Eintritt und der Stromstärke ist es möglich, die im Zimmer entwickelte Wärme sofort wegzunehmen und eine konstante Temperatur im Zimmer zu erhalten.

Die Wände des Zimmers müssen derartig konstruirt sein, dass sie keine Wärme durchlassen; andernfalls muss dafür gesorgt werden, dass die geringen Wärmemengen, welche durch die Wände ein- und ausgehen, sich gleich bleiben. Die betreffenden Einrichtungen sind bereits früher (a. a. O.) beschrieben worden. Um die Genauigkeit des Apparates und der Methode zu prüfen, wurden zwei verschiedenartige Kontrollversuche ausgeführt. Erstens wurden genau bestimmte Wärmemengen mit Hilfe des elektrischen Stromes im Apparat erzeugt und zweitens bestimmte Mengen Alkohol im ventilirten Apparat verbrannt. Die Differenzen zwischen der angewandten und der gefundenen Menge Wärme betrugen bei der ersten Methode kaum $^1/_{10000}$ der ganzen Wärme. Bei der Verbrennung des Alkohols betrugen die Differenzen bei der Kohlen-

säure $^1/_{1000}$, beim Wasser $^6/_{1000}$, bei der Wärme $^1/_{1000}$ der ganzen entwickelten Menge. Die Resultate sind also so genau, wie die, welche beim Arbeiten mit dem Verbrennungsofen oder der kalorimetrischen Bombe erhalten werden.

Die eigentlichen Versuche, bei denen ein gesunder kräftiger Mann als Objekt diente, erstreckten sich gewöhnlich auf einen Zeitraum von 4 Tagen und Nächten. Die Kost, an welche sich die Versuchsperson erst eine Zeit lang vorher gewöhnen musste, war derartig bemessen, dass in Bezug auf Stickstoff und Kohlenstoff im Körper Gleichgewicht herrschte. Sämmtliche Speisen und Getränke wurden vorher aut ihren Gehalt an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasser, Fett, Kohlenhydraten und Asche untersucht und die Verbrennungswärme mit der kalorimetrischen Bombe bestimmt. Ferner wurde die Temperatur der Speisen vor ihrem Transport in den Versuchsraum gemessen, ebenso die Temperatur der Fäces und des Urins, deren Mengen, Zusammensetzung und Verbrennungswärme gleichfalls ermittelt wurden. Als ein Mittel, um die von verschiedenen Rationen stammenden Fäces zu unterscheiden, wird Lampenruss angegeben. Die Versuchsperon selbst führte Messungen ihres Gewichts, der Körpertemperatur, der Anzahl der Pulsschläge und der Feuchtigkeit im Innern des Zimmers aus. Die Methode des Messens, Entnehmens und Analysirens der Luft des Versuchszimmers ist bereits früher mitgetheilt worden. Von den Respirationsprodukten wurden nur Kohlensäure und Wasser bestimmt. Der Ueberschuss der austretenden Luft an Wasserdampf über die eintretende stellt die Menge des vom Körper abgegebenen Wassers dar. Die Wärmemenge, welche nöthig ist, diese Wassermenge zu verdampfen, muss zu der Wärmemenge, welche das Wasserkalorimeter anzeigt, hinzugezählt werden, um einen richtigen Maassstab für die von der Versuchsperson abgegebene Wärme zu haben. Die erhaltenen Daten, sowie diejenigen, welche sich bei der Ermittelung der Verbrennungswärme der Nahrung, der Fäces und des Urins ergaben, dienten zur Berechnung der Energiebilanz des Körpers.

In einer Anzahl von Tabellen werden die Ergebnisse mehrerer Versuche mitgetheilt, bei denen die Versuchsperson theils der Ruhe pflegte, theils Muskelarbeit leistete. Bei einigen Versuchen erhielt die Versuchsperson bestimmte Mengen Alkohol. Unter Anderem ergab sich, dass von dem eingenommenen Alkohol höchstens 4 % durch die Haut, die Lungen und die Nieren abgeschieden werden. Neben dem Alkohol fanden sich noch andere reducirende Stoffe in der Luft des Versuchszimmers, deren Natur nicht festgestellt werden konnte und welche etwa einer Alkoholmenge von 1 g in 24 Stunden entsprachen. Diese Stoffe, sowie kleine Mengen von Alkohol bestimmten die Verff. durch Leiten der Luft durch konc. Schwefelsäure, Oxydation mit Kaliumdichromat, Zusatz von Ammonium-Eisensulfat und Titration des Ueberschusses an letzterem mit Kaliumpermanganat. Bestimmungen des durch die Haut abgegebenen Stickstoffs ergaben nur 25 mg auf den Tag, während bei den Versuchen, bei welchen die Versuchsperson Muskelarbeit leistete, 0,2 g ermittelt wurden.

Eine weitere Abhandlung der Verff. wird die Resultate einer grösseren Anzahl von Untersuchungen über den Umsatz von Stoff und Kraft bringen und eine Besprechung der bisher gewonnenen Resultate enthalten. *A. Hebebrand.*

E. Pflüger: Die Entstehung von Fett aus Eiweiss im neuesten Licht der Schule von Carl v. Voit. — Pflüger's Arch. 1899, **77**, 521—554.

Diese Arbeit ist eine weitere scharfe Entgegnung auf die von Cremer in der Münch. med. Wochenschr. 1897, **44**, 811 und Zeitschr. Biol. 1899, **38**, 309, versuchte Ver-

theidigung der Voit'schen Lehren über die Entstehung von Fett aus Eiweiss. Während Voit und von Pettenkofer bei früheren Versuchen fanden (s. K. Voit in Hermann's Handbuch 6, Abth. I, 249), dass bei reichlicher Fütterung eines Thieres mit reinem Muskelfleisch ein Theil des Kohlenstoffes im Thierkörper zurückgehalten wird und somit ein Uebergang von Eiweiss in Fett stattfindet, hat Verf. schon in einer früheren Arbeit (Pflüger's Arch. 1891, 51, 229; 1892, 52, 239) nachgewiesen, dass nicht nur der Stickstoff, sondern auch der Kohlenstoff des in der Nahrung enthaltenen Eiweisses in den Ausscheidungen vollständig wiederkehrt. Die Richtigkeit dieser Widerlegung folgert Verf. aus dem Umstande, dass sogar in dem Voit'schen Laboratorium jetzt nicht mehr der Voit'sche Fleischquotient (3,68), sondern der von ihm berechnete (3,2) gebraucht wird.

Bei dem Fütterungsversuche, den Cremer (Münch. med. Wochenschr. 1897, 44, 811) mit grossen Fleischmengen an einer Katze anstellte, fehlten in den Ausscheidungen ein Theil des Kohlenstoffes und des Stickstoffes. Verf. zeigt nun durch Rechnung, dass die nach Cremer in Folge reichlicher Fleischnahrung im Körper des Thieres aus Eiweiss gebildete Mastsubstanz sowohl Kohlenstoff als Stickstoff enthält und sehr wohl aus Tyrosin und Leucin u. s. w. bestehen kann, also kein Fett einzuschliessen braucht. Verf. zeigt ferner, dass Cremer die Menge des im Körper angesetzten, aus Eiweiss stammenden Kohlenstoffs falsch angegeben hat, weil ein Theil dieses Kohlenstoffes — wie Verf. durch Versuche festgestellt hat — sich in dem faulen Fleische findet, das bei Ueberfütterung unverdaut im Magen unter Ammoniakabspaltung und Bildung kohlenstoffhaltiger Verbindungen — Leucin, Tyrosin, Indol etc. — liegen bleibt. Uebrigens giebt Cremer selbst zu, dass der im Körper des mit Fleisch überfütterten Thieres zurückbleibende, aus Eiweiss stammende Kohlenstoff vielleicht gar nicht im Fett zu suchen sei. Verf. hält daher die von Cremer versuchte Vertheidigung der Voit'schen Lehre über die Bildung von Fett aus Eiweiss für vollkommen missglückt und ist nach wie vor auf Grund seiner Arbeiten der Ueberzeugung, dass das Fett nicht aus Eiweiss, sondern aus Kohlenhydraten bezw. aus Zucker entsteht. *Max Müller.*

E. Pflüger: Unsere Kenntnisse über den Kraftwerth des Fleisches und der Eiweissstoffe. — Pflüger's Arch. 1900, 79. 537—596.

In dieser umfangreichen Abhandlung wendet sich Verf. vorwiegend gegen verschiedene Ansichten und Arbeiten von Rubner. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf die Wiedergabe der wichtigsten Punkte und verweisen im Uebrigen, besonders bezüglich der Beweisführung, auf die Originalabhandlung.

In den Arbeiten Rubner's über den Kraftwerth reinen Fleisches nach ausschliesslicher Fütterung eines Hundes mit Fleisch wurde auf die Zusammensetzung des so erhaltenen Eiweissharnes Gewicht gelegt. Verf. weist nun nach, dass in diesem Fall der Harn in Folge mangelhafter Fleischnahrung des Thieres nicht ausschliesslich dem Eiweissstoffwechsel entstammt, sondern dass auch die Zersetzung von Fett und Kohlenhydraten des Körpers auf die Zusammensetzung des Harnes Einfluss hatten. Erfahrungsgemäss ändert sich jedoch die elementare Zusammensetzung des Harnes mit der Art der Nahrung. Neue auf Veranlassung Pflüger's vorgenommene Untersuchungen haben in dieser Richtung ergeben, dass in Folge einer Steigerung der stickstofffreien Nahrungsmittel, besonders des Fettes, in der Nahrung das Verhältniss von C:N im Harn zunimmt. Zudem darf man bei Fleischnahrung nicht allgemein die Substanzen des Harnes sämmtlich als Eiweiss- bezw. Fleischabfall betrachten, zumal

der normale Harn kleine Mengen von Zucker, von dextrinartigem Kohlenhydrat und von Abkömmlingen von Kohlenhydraten enthält.

Ferner wird an der Hand der Rubner'schen Zahlen bewiesen, dass auch der Fleischextrakt bezw. die Stoffe desselben, am Stoffwechsel in weitem Umfange theilnehmen und den Harnstoff vermehren. Diese Thatsache steht den Ansichten Rubner's entgegen, nach denen Fleischextrakt keinen Antheil am Stoffwechsel hat und unverändert durch den Harn abgeschieden wird. Verf. äussert auch seine Bedenken gegen Rubner's Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnes, da nach seinen Ueberlegungen die erhaltenen Werthe zu hohe sind.

Weiter führt Pflüger aus, dass man keinesfalls den Fleischkoth ausschliesslich als Abfall der Fleischmasse ansehen darf. Denn da das Fleisch keine Glykoproteïde enthält, kann man den Schleimstoff des Kothes nicht in vollem Umfange als Eiweissabfall in Rechnung stellen. Zudem ist noch Cholalsäure, Dyslysin und Gallenfarbstoff zu berücksichtigen, welche auch nicht dem Fleisch entstammen. Stellt man demnach die Verbrennungswärme des Kothes bei Fleischstoffwechselversuchen vollständig in Anrechnung, so wird durch den Fehler der Kraftinhalt des Fleisches herabgedrückt.

Verf. bespricht alsdann die von Rubner u. A. für die elementare Zusammensetzung des Fleisches angegebenen Werthe und findet, dass in Folge der Nichtberücksichtigung des Glykogengehaltes des Fleisches die Verbrennungswärme zu klein gefunden wurde. Ferner wird eine neue Berechnung des Wärmewerthes des Sauerstoffes bei der physiologischen Verbrennung der organischen Substanz des Fleisches mitgetheilt. Zugleich ist der Schwefel bei der Berechnung des Wärmewerthes berücksichtigt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man den Schwefel, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, vernachlässigen kann, da als Wärmewerth des Sauerstoffes gefunden wurde:

1. Ohne Berücksichtigung des Schwefels = 3,30 W.-E.
2. Mit - - ganzen Schwefels = 3,24 W.-E.

Zum Schluss verbreitet sich Verf. unter Zugrundelegung der Erfahrungen der Thermochemie eingehend über den Kraftwerth des Fleisches als Nahrung der Muskelsubstanz. Er verweist auf die Thatsache, dass der Harnstoff nicht in den Muskeln, sondern in der Leber entsteht. Da ferner in allen Organen des Körpers Eiweiss oxydirt wird und da bei reinem Eiweissstoffwechsel fast aller in dem oxydirten Eiweiss enthaltener Stickstoff im Harnstoff den Körper verlässt, so folgt, dass die Oxydationsprodukte der Muskeln nach der Leber wandern, um dort in Harnstoff umgearbeitet zu werden. Demnach darf von dem gesammten Kraftwerth des Muskels auch nur der Kraftwerth der wirklichen Abfälle der Muskelsubstanz abgezogen werden. Gerade bezüglich dieser Fragen sei auf die sehr eingehenden Ausführungen im Kap. XII der Originalarbeit verwiesen. *A. Juckenack.*

Konrad Mann: Zur Cellulosebestimmung im Kothe. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 158—165.

Die Beobachtung, dass bei Ernährungsversuchen am Menschen mit Roggenbrot, Fleisch und Butter wiederholt nach dem Weender-Verfahren der Cellulosebestimmung im Kothe mehr Cellulose gefunden wurde, als mit der Nahrung eingeführt war, gab zu Versuchen Veranlassung, diese Erscheinung aufzuklären. Verf. beobachtete z. B. bei Ausnutzungsversuchen mit Roggenmehl oder Roggenbrot mit und ohne Zusatz von Fleisch im Kothe 111,9, 139,0, 95,86, 164,9 und 99,6 % der in den Nahrungsmitteln ein-

geführten Cellulose. Es wurde in Folge dessen vermuthet, dass die elastische Faser des Fleisches im Stande sein könne, nach dem Weender-Verfahren Rohfaser vorzutäuschen. Zur Prüfung dieser Frage wurde sowohl Elastin als frisches Rindernackenband nach dem Weender Verfahren behandelt. Ersteres lieferte hierbei je nach der Feinheit des Pulvers 13,85 bezw. 18,45 % „Pseudocellulose", welche auf Grund des Stickstoffgehaltes als Eiweiss erkannt wurde, während trockenes Rindernackenband nach dem Weender Verfahren 57,4 % Rückstand lieferte. Es bleibt demnach Elastin bei der Behandlung nach dem Weender Verfahren ungelöst. Ferner wurden Milch- und Käsekothe, in denen keine Rohfaser oder elastische Faser enthalten sein konnte, untersucht und wurden auch hier nach dem Weender Verfahren Rückstände von 0,645, 4,3 und 3,076 % mit einem Stickstoffgehalt, der 0,524, 0,75 und 0,499 % Eiweiss entsprach, beobachtet. Ausserdem wurden Stoffwechselversuche mit Elastin unter Zugabe von Butter, Brot und Zucker gemacht, welche zeigten, dass im Mittel 102,4 % der Celluloseeinfuhr im Kothe gefunden wurden und dass hiervon nach Bestimmung und Abzug des Eiweisses nur 51,9 % als Cellulose anzusprechen sein dürften. Es wird demnach im Darm etwa die Hälfte der eingeführten Cellulose zersetzt bezw. gelöst.

Verf. kommt daher zu folgenden Schlusssätzen:

1. Durch das Weender Verfahren kann im Koth Cellulose bei Gegenwart gewisser stickstoffhaltiger Stoffe nicht genau bestimmt werden.

2. Ausser Elastin werden auch andere stickstoffhaltige Substanzen (Eiweissstoffe) nach dem Weender Verfahren nicht vollständig entfernt.

3. Ausser Eiweisssubstanzen werden auch stickstoffärmere oder stickstofffreie Substanzen nach dem Weender Verfahren im Kothe nicht in Lösung gebracht.

4. Unter der Annahme, dass der Stickstoffgehalt des nach dem Weender Verfahren gefundenen Kothrückstandes auf Eiweiss und der Rest auf Cellulose zu beziehen ist, gelangt von der Cellulose des Weizenbrotes etwa die Hälfte im menschlichen Darmkanal zur Lösung. *A. Juckenack.*

Konrad Mann: Ueber das Verhalten des Elastins im Stoffwechsel des Menschen. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 166—177.

Das Verhalten des Elastins im Stoffwechsel des Menschen war bisher noch nicht eingehender geprüft. Verf. hat zur Klärung der Frage Versuche am eignen Körper vorgenommen. Nachdem zunächst in einer sechstägigen Vorperiode das Stickstoffgleichgewicht täglich mit 105,2 g Eiweiss, 256,6 g Kohlenhydraten und 158,4 g Fett, welche in Form von Romatourkäse, Cervelatwurst, Weizenbrot, Butter und Zucker genommen wurden, hergestellt war, folgte eine dreitägige Elastinperiode, in der 67,67 g Eiweiss täglich durch 71,77 g lufttrocknes Elastin ersetzt wurden. Zum Schluss folgte eine Nachperiode, bei der die Zusammensetzung der Speise dieselbe war, wie während der Vorperiode.

Diese Stoffwechselversuche ergaben Folgendes: Die Stickstoffbilanz war in allen drei Perioden fast gleich (+ 0,05; ± 0; — 0,03). Während der Elastinperiode wurde jedoch eine abweichende Vertheilung der Gesammtstickstoffausscheidung im Kothe und Harn beobachtet. Die Ausnützung des Stickstoffes betrug in der Vor- und Nachperiode 92,58 und 91,41 %, hingegen in der Elastinperiode 86,93 %. Es wurden also vom Elastin 5,08 % weniger als von den übrigen stickstoffhaltigen Körpern ausgenutzt, jedoch ist dieses Verhältniss noch als günstig zu bezeichnen. Trotz dieser geringeren Ausnutzung des Elastins wurde das Stickstoffgleichgewicht des Körpers während der

Elastinperiode erhalten. Da diese Periode jedoch nur drei Tage dauerte, so ist aus den Ergebnissen noch nicht mit Sicherheit abzuleiten, dass das Albuminoid Elastin im Körper dieselben Funktionen verrichten kann, wie die wirklichen Eiweisskörper. Zudem ist Verf. noch im Zweifel, ob sich das frische Elastin ebenso im Stoffwechsel verhält, wie das chemisch präparirte. Jedenfalls kann Elastin vorübergehend $^2/_3$ des zugeführten Eiweisses ersetzen und gewinnt es dadurch für die Ernährung dieselbe Bedeutung, welche den Leimstoffen zukommt. *A. Juckenack.*

Otto Loewy: Beiträge zur Kenntniss des Nukleïnstoffwechsels. — Arch. experim. Pathol. u. Pharmak. 1900, **44**, 1—23.

Wiederholt war festgestellt, dass Nukleïn einen für die Bildung und Ausscheidung der Harnsäure wesentlichen Faktor bildet. Es ist aber noch unbekannt, welches im Einzelnen die Harnsäurevorstufen im Nukleïn sind und wieviel Harnsäure daraus entstehen kann. Verf. hat in Folge dessen eingehende Stoffwechselversuche mit nukleïnreicher Nahrung (Thymus und Pankreas) ausgeführt und die Verhältnisse der ausgeschiedenen Stickstoff- und Harnsäuremengen zur Phosphorsäure bestimmt. Aus diesen Versuchen geht Folgendes hervor: Nach Fütterung mit nukleïnreicher Kost tritt die ihr entstammende Harnsäure und Phosphorsäure bei verschiedenen Menschen in demselben Verhältniss aus. Daraus ist mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass die im Körper entstehende Harnsäure nicht zerstört wird und vollständig zur Ausscheidung gelangt. Ferner scheiden gleichgenährte Menschen unter gleichen Stoffwechselverhältnissen dieselben Harnsäuremengen aus; die Harnsäureausscheidnng ist demnach in der Norm allein von der Nahrung abhängig. Zudem ist die Vertheilung der Phosphorsäure auf Harn und Koth in der Norm allein von der Art der Nahrung abhängig.

Endlich tritt nach der Fütterung mit Thymus entweder einer der normalen Komponenten des sog. „Stickstoffrestes“ in vermehrten Mengen im Urin auf, oder es erscheint ein noch unbekanntes specifisches Endprodukt des Nukleïnstoffwechsels. Allantoin tritt nach Fütterung mit nukleïnreicher Kost beim Menschen im Urin nicht auf.

Zur quantitativen Bestimmung des Allantoins im Harn hat Verf. folgendes Verfahren bearbeitet. Der schwach saure Harn wird mit Quecksilberoxydulnitrat gefällt. In die durch Abfiltriren und Auswaschen des Niederschlages erhaltene Flüssigkeit wird unter Erwärmen Schwefelwasserstoff geleitet. Nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers setzt man überschüssiges Magnesiumoxyd und Silbernitrat zum erhaltenen Filtrat. Es entsteht jetzt eine Fällung, welche bei Gegenwart von Allantoin im Harn nur dieses und keine anderen stickstoffhaltigen Körper enthält. Der gut ausgewaschene Niederschlag kann demnach entweder direkt zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl benutzt werden, oder es wird aus ihm das Allantoin als solches dargestellt. Zu dem Zweck wird der Niederschlag in Wasser vertheilt und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat vom Schwefelsilber wird zur Trockne verdampft. Zieht man darauf den Rückstand mit heissem Wasser aus, lässt erkalten und versetzt mit Quecksilbernitrat, so erhält man eine Fällung, aus der nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff das Allantoin zur Wägung gebracht werden kann. *A. Juckenack.*

H. Zadik: Stoffwechselversuche mit phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweisskörpern. — Pflüger's Archiv 1899, **77**, 1—21.

I. Vergleich des Nährwerthes von phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweisskörpern. Anknüpfend an die Arbeiten von Marcuse (Pflüger's

Archiv 1897, 67, 373) versuchte vor einiger Zeit Steinitz (Pflüger's Archiv 1898, 72, 75; diese Zeitschrift 1899, 2, 362) die Frage zu lösen, ob der thierische Organismus im Stande ist, synthetisch aus einem phosphorfreien Eiweisskörper und Phosphaten phosphorhaltige Eiweisskörper zu bilden. Bei diesen Versuchen zeigte sich ein Unterschied in dem Verhalten der phosphorhaltigen und phosphorfreien Eiweisskörper insofern, als bei Kaseïn- und Vitellinfütterung nach vorausgegangenem Hunger ein sehr bedeutender Stickstoff- und Phosphoransatz erfolgte, dagegen in einem Versuche mit Myosin und Phosphaten unter gleichen Bedingungen der Stickstoffansatz geringer und der Phosphoransatz nur minimal war. Diese Beobachtung veranlasste Verf. weitere Versuche nach dieser Richtung anzustellen. Hunde wurden eine bestimmte Zeit lang mit einer für den Stoffbedarf gerade ausreichenden Nahrung gefüttert, die als einzigen Eiweissstoff abwechselnd das phosphorhaltige Kaseïn und den phosphorfreien krystallinischen Eiweisskörper des Hanfsamens, das Edestin, enthielt. Bei Fütterung des letzteren wurde der Nahrung dieselbe Menge Phosphor in Form eines Phosphates zugesetzt, welche beim Kaseïnversuche im Kaseïn, also organisch gebunden, enthalten war. Der Gang der Untersuchung war im Allgemeinen derselbe wie bei Steinitz. Eine Hündin wurde 6 Tage lang mit Kaseïn, dem Speck, Reisstärke, citronensaures Natrium und ein Salzgemisch (bestehend aus Dinatriumphosphat, Monokaliumphosphat, Chlorcalcium, Kaliumchlorid, Magnesiumcitrat und Rohrzucker) zugesetzt war, gefüttert. Der Stickstoffgehalt des lufttrockenen Kaseïns betrug 14,25 %, der Phosphorgehalt wurde unter der Annahme, dass im Kaseïn 1 Gewichtstheil Stickstoff 0,054 Gewichtstheile Phosphor enthält, zu 0,77 % berechnet. Der Stickstoffgehalt des Speckes wurde mit 0,243 %, der der lufttrockenen Stärke mit 0,102 % in Rechnung gestellt. Der Phosphorgehalt des Salzgemisches betrug 1,23 %. Diesem Kaseïnversuche folgten 2 Versuche mit Edestin, wobei Edestin, Stärke, Speck, citronensaures Natrium, obiges Salzgemisch und Dinatriumphosphat verfüttert wurden, und endlich eine Wiederholung des Kaseïnversuches. Die Ergebnisse der Versuche zeigt folgende Tabelle:

Bezeichnung und Dauer der Versuchsperioden	Im Ganzen wurden durch die Nahrung eingeführt an		Es wurden ausgeschieden				Es wurden resorbirt		Bilanz an (+ bedeutet Ansatz, — Abgabe.)	
			Stickstoff		Phosphor					
	Stickstoff	Phosphor	im Harn	im Koth	im Harn	im Koth	Stickstoff	Phosphor	Stickstoff	Phosphor
	g	g	g	g	g	g	%	%	g	g
Kaseïnversuch I (6 Tage)	69,9	6,06	56,21	1,203	5,24	0,378	98,15	93,9	+12,5	+0,45
Edestinversuch I (4 Tage)	35,7	3,077	36,78	1,37	3,364	0,421	96,1	86,0	− 2,45	−0,717
- II (4 Tage)	47,64	4,10	40,11	1,588	4,16	0,588	96,6	85,7	+ 5,94	−0,65
Kaseïnversuch II (4 Tage)	46,4	4,04	39,46	1,059	3,47	0,3008	97,7	92,5	+ 5,9	+0,34

Es ergiebt sich somit, dass die Ausnutzung von Stickstoff etwas und die des Phosphors erheblich besser ist bei Darreichung eines phosphorhaltigen Eiweisskörpers (Kaseïn) als bei Darreichung eines phosphorfreien Eiweisskörpers (Edestin) und Phosphaten, wenn in beiden Fällen unter sonst gleichen Bedingungen die Nahrung die gleiche Menge Stickstoff und Phosphor enthält. In beiden Kaseïnperioden erfolgte Stickstoffansatz, bei der Edestinfütterung war dies nur einmal der Fall. Ferner zeigte sich in den Kaseïnperioden ein Phosphoransatz, während bei den Edestinversuchen

eine Abgabe eintrat. Dies lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass in den Edestinperioden phosphorhaltige organische Verbindungen im Stoffwechsel zersetzt wurden, deren Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt und durch den Harn ausgeschieden wurde. Eine solche Oxydation phosphorhaltiger organischer Zellbestandtheile erfolgte auch in den Kaseïnversuchen, die oxydirten Zellbestandtheile wurden aber ersetzt durch das phosphorhaltige Eiweiss der Nahrung. Der thierische Organismus besitzt also nicht die Fähigkeit, die für das Leben der Zelle erforderlichen phosphorhaltigen organischen Verbindungen aus phosphorfreien Eiweisskörpern und Phosphaten synthetisch zu bilden. Er bedarf vielmehr der Zufuhr phosphorhaltiger Eiweisskörper in der Nahrung.

II. **Vergleich des Nährwerthes verschiedener phosphorhaltiger Eiweisskörper.** Verf. versucht durch Fütterungsversuche am Hunde den Nährwerth zweier phosphorhaltiger Eiweisskörper festzustellen. Zum Vergleich wählt er Kaseïn und Vitellin; letzteres, der wichtigste Bestandtheil des Eidotters, ist im Gegensatz zum Kaseïn eine eisenhaltige Eiweissverbindung. Neben dem Kaseïn bezw. Vitellin wurde bei jedem Versuche eine bestimmte Menge Speck, Stärke, das oben angegebene Salzgemisch und Natriumbikarbonat verfüttert. Vom Vitellin gelangten 3 verschiedene Präparate mit einem Stickstoffgehalt von 12,06, 11,88, 12,02 % und einem Phosphorgehalt von 1,35, 1,32 und 1,26 % zur Verwendung. Die Ergebnisse der Versuchsperioden zeigt folgende Tabelle:

Bezeichnung und Dauer der Versuchsperioden	Im Ganzen wurden durch die Nahrung eingeführt an		Es wurden ausgeschieden				Es wurden resorbirt		Bilanz an (+ bedeutet Ansatz, — Abgang)	
			Stickstoff		Phosphor					
	Stickstoff g	Phosphor g	im Harn g	im Koth g	im Harn g	im Koth g	Stickstoff %	Phosphor %	Stickstoff g	Phosphor g
Kaseïnperiode (6 Tage) .	43,53	3,80	44,4	1,32	3,43	0,298	96,6	92,1	— 2,21	+ 0,07
Vitellinperiode I (7 Tage)	51,48	7,32	42,57	3,885	4,06	2,42	92,4	66,9	+ 5,03	+ 0,84
- II (6 Tage)	43,92	6,13	33,81	3,324	3,173	2,404	92,5	60,8	+ 6,79	+ 0,56

Das Kaseïn wird somit, was Stickstoff und Phosphor betrifft, besser im Darmkanal ausgenutzt als das Vitellin, dagegen war sowohl die Bilanz des Stickstoffes, wie die des Phosphors in den Vitellinperioden bedeutend günstiger als in der Kaseïnperiode, der Nährwerth des Kaseïns und des Vitellins ist also nicht der gleiche. Das Vitellin gewährt vielmehr unter sonst gleichen Verhältnissen günstigere Bedingungen für einen Phosphor- und Stickstoffansatz als das Kaseïn. Da nun bei der Vitellinfütterung Phosphor und Stickstoff gleichzeitig im Organismus blieben, so ist Verf. der Ansicht, dass beide in einer organischen, stickstoff- und phosphorhaltigen Verbindung angesetzt wurden. Es würde damit bewiesen sein, dass nach Fütterung eines phosphorhaltigen Eiweisskörpers der Phosphor in organischer Bindung resorbirt und assimilirt werden kann.

Max Müller.

E. Laborde: Einfluss einiger Alkohole von einfacher und komplexer Form auf die Verdaulichkeit der Albuminoide durch Pepsin oder Trypsin. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **10**, 484—488.

Um den Einfluss einiger Alkohole auf die Verdaulichkeit der Albumosen festzustellen, versetzte Verf. je 50 ccm einer 2 %-igen und einer 0,5 %-igen Alkohollösung

mit durch Salzsäure angesäuertem Pepsin oder mit durch Natriumkarbonat alkalisch gemachtem Trypsin. In jede dieser Lösungen brachte er eine bestimmte Menge koagulirten Eiweisses und überliess das Ganze sich selbst im Trockenschrank bei einer Temperatur von 40°. Bei den Trypsinlösungen waren die Albuminoide nach 3 Stunden, bei den Pepsinlösungen nach 4 Stunden gelöst. Die Flüssigkeiten enthielten nun Albumosen und Peptosen, die Verf. nach dem von Heatong und Vasing angegebenen Verfahren bestimmte (vergl. L. Prunier: Les médicaments chimiques. 2. Theil, S. 794). Dasselbe besteht in dem Niederschlagen der Albumosen durch Ammoniumsulfat, Wägen des Niederschlages (Albumosen + Ammoniumsulfat), Bestimmung der Schwefelsäure des Ammoniumsulfats und Berechnung der Albumosen aus der Differenz. Zur Bestimmung der Peptone führt man in einem anderen Theile der die Albumosen und Peptone enthaltenden Flüssigkeit eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl aus, berechnet aus der gefundenen Stickstoffmenge das Gewicht der Albumosen und Peptone und rechnet hiervon die im anderen Theile erhaltene Menge der Albumosen ab. Verf. hat nun nach diesem Verfahren Versuche über den Einfluss einiger Alkohole auf die Verdauung der Albumosen durch Pepsin angestellt und dabei gefunden, dass Isobutylalkohol, Glycerin und Aepfelsäure in geringen Mengen (0,5—2 %) die Verdauung befördern. Der Methylalkohol scheint nur in sehr geringen Mengen günstig zu wirken (geringer als 0,5 %). Dagegen verzögerten die Verdauung: Aethylalkohol, Propylalkohol, Milchsäure, Weinsäure, Mannit und Glycose (sowohl in 2 %-iger wie auch in 0,5 %-iger Lösung). Bei der pankreatischen Verdauung (Trypsin) begünstigen Methyl- und Isobutylalkohol, ferner Glycerin (0,5—2 %-ig) die Thätigkeit der Bauchspeicheldrüse auf die Albuminoide, dagegen hemmten Aethyl- und Propylalkohol, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Mannit die Verdauung. *Max Müller.*

R. O. Neumann: Der Einfluss grösserer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 248—263.

Durch Erhöhung der Wasserzufuhr tritt unter normalen Verhältnissen eine Steigerung der Stickstoffausscheidung im Harn ein. Es war jedoch bisher nicht genügend aufgeklärt, ob ein vermehrter Eiweisszerfall oder eine vermehrte Ausspülung der Gewebe diese Erscheinung bedingten, da die Richtigkeit beider Anschauungen wiederholt zu beweisen versucht wurde. Verf. hat in Folge dessen am eigenen Körper einen 24-tägigen in 5 Perioden eingetheilten Stoffwechselversuch angestellt. Während dieser Zeit blieb die tägliche Zufuhr der festen Nahrung stets dieselbe und wurde zunächst unter normaler Wasserzufuhr der Körper in der I. Periode in das Stickstoffgleichgewicht gebracht. Alsdann fand in der II. Periode eine Steigerung der Wasserzufuhr von täglich 970 ccm auf ca. 4000 ccm statt, der in der III. Periode eine Verminderung bis auf das bescheidenste Maass (735 ccm im Mittel täglich) folgte. Die IV. Periode diente zur abermaligen Erhöhung der Wasserzufuhr bis zu 3700 ccm täglich, während die V. Periode der I. entsprach. Diese Versuche ergaben Folgendes: Während in der I. Periode Stickstoffgleichgewicht bestand, stieg in Folge der dreifachen Erhöhung der Wasserzufuhr in der II. Periode die Stickstoffmenge des Harnes am ersten Tage von 10,5 g auf 14,29 g = + 34 %. Am zweiten Tage fiel sie jedoch schon wieder, betrug aber noch + 10 %, während sich am vierten Tage schon Stickstoffgleichgewicht eingestellt hatte. Dieses Resultat wäre schon nicht möglich gewesen, wenn das Wasser einen vermehrten Eiweisszerfall bewirkt hätte. Trotzdem wurden die Versuche der folgenden Perioden fortgesetzt. Es trat jetzt auch, wie sich vermuthen liess, in der

III. Periode durch möglichste Herabsetzung der Wasserzufuhr eine Einschränkung der Stickstoff-Ausfuhr durch den Harn ein und zwar um 24 %, welche zeigte, dass ganz erhebliche Mengen Stickstoff in den Geweben zurückgehalten werden können. Bei der darauf in der IV. Periode erneut erfolgten Vermehrung der Wasserzufuhr wurden diese zurückgehaltenen Mengen Stickstoff wieder aus den Geweben ausgeschwemmt, so dass sich hier ein ähnliches Bild bot, wie in der II. Periode. Da hier also bei langer und reichlicher Wasserzufuhr keine dauernde erhöhte Stickstoff-Ausfuhr stattfand, war bewiesen, dass auch kein grösserer Eiweisszerfall eintrat. Die V. Periode entsprach endlich, wie nunmehr vorauszusehen war, der III. Periode.

Auf Grund dieser Befunde schliesst sich Verf. den Anschauungen von Seegen, Oppenheim und von Noorden an und kommt demnach zu dem Schlussergebniss, dass die durch plötzlich erhöhte Wasserzufuhr bedingte Stickstoffsteigerung im Harn als eine vermehrte Auslaugung der Gewebe anzusehen ist.

Die praktische Folgerung aus den Versuchen ist die, dass bei Stoffwechselversuchen stets mittlere und möglichst gleichmässige Flüssigkeitsmengen verabreicht werden sollten. *A. Juckenack.*

R. O. Neumann: Die Bedeutung des Alkohols als Nahrungsmittel. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 1—44.

Ueber die Bedeutung des Alkohols als Nahrungsmittel waren die Ansichten bisher sehr getheilt. Verf. hat zur Klärung der Frage umfangreiche Versuche am eigenen Körper vorgenommen, welche Aufschluss darüber geben sollten, ob dem Alkohol eine eiweisssparende Wirkung zukommt. Zu diesem Zweck wurden 35-tägige Stoffwechselversuche ausgeführt. Die Nahrung bestand in dieser Zeit aus Schwarzbrot ohne Rinde, Cervelatwurst, Romatourkäse, Schweinefett und Wasser ohne Zugabe von Thee, Kaffee, Suppen, Bouillon u. s. w. Ausserdem wurden in den Alkoholperioden täglich 100 g Alkohol mit Wasser verdünnt genommen. Die Anordnung der Perioden geschah mit Rücksicht auf möglichste Vielseitigkeit in der Weise, dass sowohl einmal in der Alkoholperiode ein Theil der Nahrung durch Alkohol ersetzt wurde, als auch andererseits Alkohol zur genügenden Nahrung hinzugefügt wurde. Zu dem Zweck wurde die Versuchsdauer in folgende 6 Perioden getheilt:

I. Periode (5 Tage): Der Körper wurde mit genügender Nahrung in das Stickstoffgleichgewicht gesetzt. Die Nahrungszufuhr enthielt 76,2 g Eiweiss, 156 g Fett und 224 g Kohlenhydrate = 2681,6 Kalorien.

II. Periode (4 Tage): Die Fetteinfuhr wurde um 77,6 g vermindert. Die Nahrung war nunmehr ungenügend (1959,1 Kalorien). Die Stickstoffausfuhr musste durch Zerstörung von Körpereiweiss steigen.

III. Periode (10-tägige Alkoholperiode): Die Nahrung war wie in der II. Periode zusammengesetzt und erhielt einen Zusatz von 100 g absolutem Alkohol, welche 78,4 g Fett kalorisch gleichwerthig sind (Summe 2677,1 Kalorien). Es musste jetzt Stickstoffgleichgewicht eintreten, wenn der Alkohol im Stande war, Fett zu vertreten.

IV. Periode (6 Tage): Die Ernährung erfolgte wie in der I. Periode, jedoch unter Zusatz von 100 g Alkohol. Die Nahrung war demnach übergenügend (3401,6 Kalorien). Die Stickstoffausfuhr musste vermindert werden, falls der Alkohol im Stande war, durch Ersatz von Fett Eiweiss zu sparen.

V. Periode (4 Tage): Die Ernährung entsprach der II. Periode, war also ungenügend (1959,1 Kalorien). Die Stickstoffausfuhr musste jetzt wieder steigen.

VI. Periode: Die Ernährung entsprach der I. Periode, war also genügend (2681,6 Kalorien), um den Körper in das Stickstoffgleichgewicht zu setzen.

Nachfolgend sind die Mittelwerthe der Untersuchungsergebnisse der 6 Perioden zusammen gestellt:

Periode	Dauer der Periode	Einnahmen					Ausgaben			
		Eiweiss g	Kohlenhydrate g	Fett g	Alkohol g	Gesammt-Stickstoff g	Harn-Stickstoff g	Koth-Stickstoff g	Gesammt-Stickstoff g	Tägliche Stickstoff-Bilanz g
I	1.— 5. Tag	76,2	224	156,0	0	12,19	10,09	1,84	11,93	+ 0,26
II	6.— 9. -	76,0	224	78,4	0	12,16	12,14	1,65	13,79	— 1,63
III	10.—13. -	76,0	224	78,4	100	12,16	13,41	1,80	15,21	— 3,05
	14.—19. -						11,06	1,42	12,48	— 0,32
IV	20.—25. -	76,2	224	156,0	100	12,19	9,47	1,37	10,84	+ 1,35
V	26.—29. -	76,0	224	78,4	0	12,16	12,63	1,43	14,06	— 1,9
VI	30.—35. -	76,2	224	156,0	0	12,19	10,89	1,54	12,43	— 0,24

Diese Uebersicht lehrt Folgendes: Sobald ein Entzug an eiweisssparendem Fett stattfindet, wird eine grössere Menge Stickstoff aus angegriffenem Körpereiweiss abgeschieden. Wird jedoch dieses der Nahrung entzogene Fett durch eine isodyname Menge Alkohol ersetzt, so tritt wieder Stickstoffgleichgewicht ein. Es ist demnach Alkohol in der Lage, Fett zu vertreten, also kann auch Alkohol die Stelle eines Nahrungsmittels einnehmen. Die auffallende Erscheinung, dass in der III. Periode anfangs eine Steigerung des Stickstoffumsatzes stattfand, bevor das Stickstoffgleichgewicht eintrat, erklärt Verf. dadurch, dass Alkohol in einem anfangs nicht daran gewöhnten Körper einen vermehrten Zerfall an Körpereiweiss erzeugt, der jedoch aufhört, sobald der Organismus an Alkohol gewöhnt ist.

Da jedoch der Alkohol nicht nur auf den respiratorischen und Eiweissstoffwechsel wirkt, sondern auch die Verdauung, Arbeitsleistung, das Nervensystem, überhaupt den ganzen Organismus in Mitleidenschaft zieht, so empfiehlt ihn Verf. trotz der interessanten Ergebnisse seiner Versuche nicht als Nahrungsmittel, ausser z. B. am Krankenbette, sondern kommt zu dem Schluss „der Alkohol ist ein Nahrungsmittel; er ist aber wegen seiner Giftigkeit so wenig als möglich zu verwenden.“

A. Juckenack.

Ivar Bang: Ueber Parachymosin, ein neues Labferment. — Pflüger's Arch. 1900, **79**, 425—441.

Verf. hat die früher von Hammersten und Thunberg an Handelspepsin gemachten Beobachtungen bestätigt gefunden und nimmt auf Grund des verschiedenen Verhaltens des Pepsins nach dem Neutralisiren mehrere Tage alter saurer Lösungen mit Alkali und Kalk an, dass das Pepsinlab ein dem gewöhnlichen Chymosin des Kälbermagens verschiedenes Labferment ist. Bang bezeichnet es daher als Parachymosin. Der Unterschied des Parachymosins vom gewöhnlichen Chymosin geht aus folgenden Reaktionen hervor: 1. Bei gewöhnlichem Chymosin ist nach Hammersten die Koagulationszeit einer Lösung umgekehrt proportional der Koncentration der Fermentlösung, während bei Parachymosin die Beobachtung gemacht wurde, dass bei koncentrirten Lösungen die Koagulationszeit kürzer ist, beim Verdünnen der Lösung

aber immer länger wird. Bei weiterem Verdünnen wird ein Punkt erreicht, bei dem Parachymosin im Gegensatz zu Chymosin nicht mehr wirksam ist. — 2. Ein Zusatz von Calciumchlorid hemmt bei Parachymosin die Koagulationswirkung auf Milch, mit der alle Versuche vorgenommen wurden, bedeutend mehr, als beim Chymosin. 3. Während Chymosin bei 70° in saurer Lösung schnell zerstört wird, kann man Parachymosin unter gleichen Bedingungen erst nach 10 Minuten bei 75° zersetzen. 4. Von Alkalilösungen wird Parachymosin leichter zerstört als Chymosin.

Da das Pepsin des Handels, welches Verf. untersuchte, neben Chymosin stets Parachymosin enthielt, wäre es nicht unmöglich, dass hier das eine Ferment durch Bakterienwirkung gebildet wird. Jedenfalls haben aber die Versuche Bang's ergeben, dass in den Schweinemägen stets Parachymosin angetroffen wurde, während die Kälbermägen Chymosin enthielten. Dieser Befund stimmt auch mit der Erfahrung überein, dass das Pepsin verschiedener Thiere in der Wirkung etwas verschieden ist. Da dem Lab auch noch eine Bedeutung für die Umsetzung der Albumosen zukommen soll, ist wohl anzunehmen, dass die Labfermente der einzelnen Thiergattungen der Nahrung angepasst sind. Die Untersuchungen des Magensaftes des Menschen ergaben, dass hier in 7 Fällen Parachymosin vorhanden war. Es besitzt demnach der Mensch dasselbe Labferment (Parachymosin) wie das Schwein, während beim Rinde Chymosin angetroffen wird. Letzteres wird auch im Fischmagen (beim Hecht) als Zymogen beobachtet. *A. Juckenack.*

K. Micko, P. Müller, H. Poda und **W. Prausnitz:** Untersuchungen über das Verhalten animalischer Nahrungsmittel im menschlichen Organismus. — Zeitschr. Biol. 1900 [NF], **21**, 277—312 und 430—481.

I. **W. Prausnitz:** Einleitung. — S. 277—278.

Diese Arbeiten bilden gewissermaassen die Fortsetzung der „Untersuchungen über das Verhalten animalischer und vegetabilischer Nahrungsmittel im Verdauungskanal“, die Verf. im Jahre 1897 in Gemeinschaft mit H. Hammerl, F. Kermauner und J. Moeller veröffentlichte (Zeitschr. Biol. 1897, **35**, 287; diese Zeitschr 1898, **1**, 59) und die den Nachweis lieferten, dass der menschliche Koth vorwiegend nicht aus Nahrungsresten sondern aus Darmsekreten u. s. w. besteht. Verf. schlägt daher vor, nicht von schlecht und gut ausnützbaren Nahrungsmitteln sondern von mehr oder weniger Koth bildenden zu sprechen. Die nachstehenden Untersuchungen über die Plasmonkothe sowie über die Kothe von natürlich und künstlich ernährten Säuglingen und von mit Kuhmilch ernährten Erwachsenen unterstützen die Ergebnisse der früheren Arbeiten.

II. **H. Poda** und **W. Prausnitz:** Ueber Plasmon, ein neues Eiweisspräparat. — S. 279—312.

Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen hatte bereits Prausnitz berichtet (Münch. med. Wochenschr. 1899, **46**, 849—853; diese Zeitschr. 1900, **3**, 337—338). Unser früheres Referat bedarf daher nur weniger Nachträge. Die beiden Plasmonpräparate enthielten 11,17 und 12,65 % Wasser und ca. 9 % stickstofffreie Extraktivstoffe. Die Trockensubstanz zeigte folgende Zusammensetzung: Stickstoff 12,93 und 12,54 %; Aetherextrakt 0,15 und 0,45 %; Zucker (als Milchzucker) 2,25 und 2,48 %; Mineralstoffe 7,62 und 8,14 %. Beim Aufbewahren in einer Kartonschachtel wurde das Plasmon nicht verändert. Die Gesammtstickstoffbilanz zeigt durch später wiederholte Berechnung aller Resultate das folgende von dem zuerst mitgetheilten etwas abweichende Ergebniss:

Bezeichnung der Periode	Stickstoffeinnahme im Tage		Stickstoffausgabe im Tage				Stickstoffbilanz	
	Versuch IV	Versuch V	Versuch IV		Versuch V		Versuch IV	Versuch V
			Koth	Harn	Koth	Harn		
	g	g	g	g	g	g	g	g
5-täg. Fleisch-Vorperiode	18,18	21,12	1,44	18,28	1,73	19,59	— 0,84	— 0,20
4 - Plasmon-Periode	19,41	21,64	1,39	17,33	1,75	19,71	+ 0,69	+ 0,18
3 - Fleisch-Nachperiode	18,27	20,52	1,41	17,56	1,26	19,46	— 0,72	— 0,20

Aus der Gesammtbilanz geht demnach hervor, dass das Plasmon das Fleisch vollständig ersetzen kann. In beiden Versuchen ist bei der Fleischnahrung etwas Stickstoff abgegeben, bei der Plasmonnahrung Eiweiss angesetzt worden. Wenn auch diesen geringen Differenzen kaum Bedeutung zukommt, so glauben Verff. jedenfalls, dass sich das Plasmon dem Fleisch zum mindesten gleichwerthig erwiesen hat.

III. **K. Micko:** Vergleichende Untersuchungen über die bei Plasmon- und Fleischnahrung ausgeschiedenen Kothe. — S. 430—450.

Zur Untersuchung gelangten die Kothe, welche bei den in vorstehender Arbeit von Poda und Prausnitz mitgetheilten Versuchen erhalten waren. Diese Kothe entstammten einestheils einer Nahrungszufuhr von 120 g Plasmon pro Tag und Kopf, anderentheils einer dem Stickstoffgehalte des Plasmons entsprechenden Fleischmenge. Der Zweck dieser Arbeit war vorwiegend der, festzustellen, ob sich nach Plasmonnahrung ein Theil des Kaseïns oder dessen Verdauungsproduktes, des Paranukleïns, im Kothe finden lässt. Bekanntlich scheiden Plasmonlösungen beim Ansäuern mit Essigsäure wieder Kaseïn aus. Ferner hinterbleibt beim Verdauen des Plasmons mit Pepsin-Salzsäure ein unlöslicher Rückstand von Paranukleïn.

In beiden Kothen wurde daher zunächst nach Knöpfelmacher der N:P-Quotient bestimmt, welcher ziemlich die gleichen Werthe lieferte (im Mittel 31,6 und 32,0) und dadurch schon anzeigte, dass im Plasmonkoth Paranukleïn in wesentlicher Menge nicht vorhanden sein konnte. Ferner wurde der Xanthinkörperstickstoff in beiden Kothen ermittelt. Hierbei wurden, auf Trockensubstanz berechnet, im Mittel von je 2 Bestimmungen im Fleischkoth 0,116 % und im Plasmonkoth 0,05 % Stickstoff gefunden. Es dürfte jedoch noch zweifelhaft sein, ob die bestimmten Xanthinkörper ganz den Nukleïnen angehören. Möglich ist auch, dass ein Mehrgehalt an Xanthinkörpern ein specifisches Merkmal des Fleischkothes ist.

Ferner wurden vom Verf. nach verschiedenen Richtungen hin Versuche angestellt, Paranukleïn im Plasmonkoth nachzuweisen. Zu dem Zwecke wurden auch Vergleichskothe geprüft, denen künstlich sowohl Paranukleïn als auch Plasmon zugesetzt war. Das Ergebniss dieser Untersuchungen war, dass, wenn sich die Versuchskothe so verhalten wie gewöhnlicher Koth, in den Plasmonkothen von einem in Betracht kommenden Gehalt an Kaseïn oder Paranukleïn keine Rede sein kann. Die Plasmonkothe erwiesen sich sogar reiner als die Fleischkothe. Wenn sich nur 1 % des Plasmons oder Paranukleïns im Kothe wiedergefunden hätte, so müsste auf Grund der Kontrollversuche sich dieser Gehalt nachweisen lassen. Das Plasmon wird demnach im menschlichen Organismus noch vollständiger resorbirt als Fleisch.

IV. **Paul Müller:** Ueber den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilchfäces. — S. 451—481.

Die organisch gebundenen Phosphorsäuren des Kothes können entweder schwer verdaulichen Resten von Nahrungsmitteln oder Sekreten bezw. Epithelialgebilden der

Darmschleimhaut und ihrer Anhangsdrüsen entstammen. Ueber die Anwesenheit von Nukleïnen giebt der N:P-Quotient Aufschluss, welcher in den von Nahrungsresten freien Verdauungssäften sich wie 250:1 verhält, während Knöpfelmacher im Kuhmilchkoth von Säuglingen die Werthe 19,6 und 11,1 beobachtet hatte. Da sich ferner bei der künstlichen Verdauung Frauenmilch und Kuhmilchkasëin erheblich verschieden verhält, indem bei letzterem ein Rückstand von Paranukleïn verbleibt, so hat P. Müller zur Klärung der Fragen die Fäces von Kuhmilch- und Brustkindern sowie von Saugkälbern und Erwachsenen, endlich auch von einem Hunde untersucht. Vor der Bestimmung der organischen Phosphorsäure wurden die Fäces sowohl mit salzsaurem Aether-Alkohol als auch mit einer Lösung von Gerbsäure in salzsaurem Aetheralkohol behandelt. Die erhaltenen Mittelwerthe sind folgende:

Herkunft der Fäces:	Mit salzsaurem Aether-Alkohol behandelt		Mit salz- und gerbsaurem Aether-Alkohol behandelt	
	Zahl der Untersuchungen	N:P Mittelwerth	Zahl der Untersuchungen	N:P Mittelwerth
Brustkinder	3	143,7	2	58,6
Kuhmilchkinder	3	158,9	3	52,8
Saugkälber	2	144,2	—	—
Erwachsene Personen bei Kuhmilch	2	112,6	1	54,4
Hungerkoth vom Hunde	1	124,6	—	—

Die Werthe für das N:P-Verhältniss differiren demnach bei der Ernährung mit Frauenmilch und mit Kuhmilch nur unwesentlich von einander. Bei Zusatz von Gerbsäure zur Salzsäure liegen die Werthe zwar erheblich niedriger, unterscheiden sich jedoch weniger. Jedenfalls bestätigen die Befunde nicht die früher von Knöpfelmacher zwischen Kuh- und Frauenmilchfäces beobachteten Unterschiede. Es hinterlässt also Kuhmilchkaseïn im Säuglingsdarm nicht mehr phosphorsäurereiche Verdauungsrückstände, als Frauenmilchkaseïn. Die gleiche Ausnützung des Kuhmilchkaseïnphosphors findet auch bei Erwachsenen statt, wenn mittlere Milchmengen genossen werden. Verf. ist ferner der Ansicht, dass die organische Substanz des Milch- wie des Fleischkothes der Hauptsache nach von Verdauungssäften gebildet wird. Eine schlechtere Ausnützung ist demnach auf eine vermehrte Sekretion der Darmschleimhaut zurückzuführen. Milch bildet bis auf die Aschenbestandtheile wohl keine unverdauten Reste. Im Verhältniss zu Fleisch und Eiern ist Milch jedoch als „mehr Koth bildend" zu bezeichnen.

Die Bestimmung des Lecithins in Koth ergab endlich, dass die Werthe auf den erhaltenen Aetherextrakt berechnet, zwischen 1,13 und 10,1 % schwankten.

A. Juckenack.

Milch und Käse.

Karl Storch: Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper der Kuhmilch. — Monatshefte für Chemie 1899, **20**, 837—46.

Verf. hat in einer früheren Arbeit über die Eiweisskörper der Kuhmilch (Monatsh. f. Chem. 1897, 18, 244) gezeigt, dass das Kaseïnogen durch Sättigung der Kuhmilch mit Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Chlornatrium im unveränderten Zustande sich nicht aussalzen lässt, wenn jedes dieser Salze für sich angewendet wird, sondern dass es in 2 phosphorhaltige Substanzen gespalten wird. Um die Natur dieser

vom Verf. vorläufig mit A und B bezeichneten Eiweisssubstanzen näher kennen zu lernen, wurden 500 ccm frische Vollmilch mit der dreifachen Menge konc. Natriumsulfatlösung und mit etwas Hühnereiweiss vermengt und bei 100° C. zur Koagulation gebracht. Die von dem ausgeschiedenen Albumen, Laktalbumin und Fett durch Filtration befreite Molke wurde mit konc. Glaubersalzlösung, der Essigsäure zugesetzt war, neutralisirt und mit überschüssigem krystallisirtem Natriumsulfat solange gerührt, bis die Substanz A vollständig ausgesalzen war. Die auf dem Filter gesammelte Substanz A wird mit konc. Natriumsulfatlösung gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und auf den Dialysator gebracht. Um die Fäulniss zu hindern, wird der Substanz pulverisirtes Thymol zugesetzt. Nach mehrtägigem Dialysiren wird die ausgeschiedene Substanz A auf dem Filter gesammelt und mit Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Sulfatreaktion mehr zeigt. Die so erhaltene Substanz A stellt nach dem Trocknen im Exsikkator eine weissliche, körnige Masse dar und wird von dem Verf. nach ihrem Verhalten und ihrer chemischen Zusammensetzung als Nukleoalbumin angesprochen.

Um die Substanz B abzuscheiden, trägt man in das klare Filtrat der Substanz A festes Magnesiumsulfat im Ueberschuss ein, wodurch sich nach längerem Rühren dieser Körper abscheidet. Man wäscht mit konc. Bittersalzlösung aus, löst in wenig Wasser und dialysiert die Substanz in derselben Weise wie den Körper A unter öfterem Zusatz von Thymol.

Diese Substanz B ist nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gegen Wasser, Säuren, Alkalien und Neutralsalze, namentlich aber gegen verdünnte Salzsäure, als ein Nukleohiston anzusehen. Setzt man nämlich zu dem Körper B verdünnte Salzsäure (0,8 %-ig), so wird er in zwei Theile gespalten, einen löslichen und einen unlöslichen, von denen der in Lösung gebliebene durch überschüssiges Ammoniak und durch Alkohol gefällt wird und die Eigenschaften des Histons besitzt, während der unlösliche sich in Alkalien, jedoch nicht in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren löst. Die alkalische Lösung giebt die Biuret- und Millon'sche Reaktion. Die mit den beiden Körpern A und B ausgeführten Analysen ergaben im Mittel folgende Zahlen:

	Kohlenstoff %	Wasserstoff %	Stickstoff %	Schwefel %	Phosphor %	Sauerstoff %
Substanz A	54,43	6,805	14,815	0,635	0,79	22,525
Substanz B	49,125	5,91	14,13	1,585	2,085	27,135
Kaseïn nach Hammarsten	53,0	7,0	15,7	0,8	0,85	22,65

Die Eigenschaften der Substanzen A und B sind folgende:

Beiden Substanzen A und B gemeinsame Eigenschaften: Saure Reaktion; Löslichkeit in verdünnten Salzlösungen, Alkalien, Kalkwasser, Soda- und Natriumphosphatlösung, konc. Salzsäure. Unlöslich in konc. Natrium- und Magnesiumsulfatlösungen (kombinirt). Die Lösungen in wenig Alkali bei neutraler Reaktion gerinnen beim Kochen nicht, die Lösungen in Neutralsalzen dagegen gerinnen beim Kochen. Beim Ansäuern der Lösungen mit Essigsäure tritt Fällung ein. Die alkalische Lösung reducirt Kupfersulfat nicht. Die neutralen Lösungen werden durch Alkohol gefällt.

Abweichende Eigenschaften. A ist in Wasser und konc. Salzlösungen unlöslich, B dagegen löslich. In 0,8 %-iger Salzsäure ist A unlöslich, B dagegen wird in eine lösliche und eine unlösliche Substanz zersetzt. Die neutral reagirende Lösung mit Calciumchlorid und Labextrakt versetzt, gerinnt bei A, dagegen bei B nicht.

Max Müller.

S. M. Babcock, H. L. Russell und A. Vivian: Die Eigenschaften der Galaktase. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1898, 77—86; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 578—579.

Die Galaktase, ein proteolytisches Ferment der Milch, ähnelt in mancher Beziehung dem Trypsin. Da die Galaktase den in der Milch suspendirten Stoffen leicht anhaftet, so wird sie am besten aus Centrifugenschlamm gewonnen. Frische Extrakte des letzteren wirken besser als die mit Hilfe der gewöhnlichen Isolirungsmethoden gewonnene koncentrirte Galaktase. Das Optimum der proteolytischen Wirkung liegt bei 37—42°; bei 76° findet Zersetzung des Ferments statt. Am günstigsten für die Wirkung der Galaktase ist eine neutrale oder schwach saure Reaktion. Durch Sublimat, Formaldehyd, Karbolsäure, Schwefelkohlenstoff wird die Galaktase zerstört, während Chloroform die Wirkung derselben nicht aufhebt.

[Die Verff. haben ihre Untersuchungen über die Galaktase auch anderweitig veröffentlicht (Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, **6**, 17—21, 45—50 und 79—88). In diesen Mittheilungen sind einige sinnentstellende Druckfehler enthalten. So muss es gleich im Anfange heissen „digestirt" statt „digerirt". Ferner findet sich mehrfach statt Galaktase der Ausdruck „Italics" — Ref.] *A. Hebebrand.*

S. M. Babcock, H. L. Russell und A. Vivian: Die Vertheilung der Galaktase in der Kuhmilch. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1898, 87—92; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 579.

Unterschiede in dem Gehalte der Milch an Galaktase während des Verlaufs der Laktationsperiode wurden nicht wahrgenommen, nur bei Beginn der Kolostrumperiode wurde eine geringe Vermehrung der löslichen Eiweisskörper konstatirt. Beim Stehenlassen von mit Chloroform sterilisirter Milch nehmen die löslichen Eiweisskörper allmählich zu. *A. Hebebrand.*

S. M. Babcock, H. L. Russell, A. Vivian und E. G. Hastings: Die Einwirkung der proteolytischen Fermente auf die Milch, mit besonderer Berücksichtigung des Käsereife-Ferments, der Galaktase. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899. **16**, 157—174.

Die Verff. haben die Einwirkung von Galaktase, Trypsin, Pankreatin, Pepsin und Labferment sowie von einigen Bakterien, darunter B. subtilis, B. acidi lactici, B. coli communis, auf die Milch untersucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen. Die Galaktase äussert ähnliche Wirkungen wie die peptonisirenden Bakterien. Sie bildet Ammoniak, während Trypsin und Pankreatin dies nicht thun. Pepsin wirkt für sich allein nicht auf gekochte Milch ein, wohl aber bei Gegenwart von Säuren, in welchem Falle Albumosen neben Spuren Pepton, aber kein Ammoniak gebildet werden. Die Reife dss Cheddarkäse wird durch die Galaktase bewirkt. Die Ansicht von Duclaux, dass die Käsereife auf die Einwirkung eines Bakterienferments, der Kasease, zurückzuführen sei, ist nicht zutreffend. *A. Hebebrand.*

Ed. v. Freudenreich: Ueber das in der Milch vorhandene unorganisirte Ferment, die sogenannte Galaktase. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, **6**, 332—338; Milch-Ztg. 1900, **29**, 245—247 und Molkerei-Ztg. Berlin 1900, **10**, 145—147.

Verf. hat die Versuche von Babcock und Russell (Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1897, **3**, 615) nachgeprüft und bestätigt deren Befunde. In mit 10—20% Aether versetzter Milch schied sich nach einigen Wochen das Kaseïn flockig aus und wurde gela-

tinös. Nach acht Monaten enthielt die durch ein Chamberlandfilter filtrirte, oder mit Essigsäure aufgekochte Milch 0,392 % löslichen Stickstoff gegen 0,046 % der Kontrollmilch. Milchsäure und Formalin hemmten die Enzymwirkung, momentanes Erhitzen auf 85° hob sie auf, während halbstündiges Erwärmen auf 60° keine Abschwächung bewirkte. Verf. glaubt nicht, dass die Galaktase eine wesentliche Rolle bei der Reifung des Emmenthalerkäses spielt, da das Charakteristikum hierfür die Bildung von Amidverbindungen ist, welche auch durch Monate lange Einwirkung des Fermentes auf Kaseïn nicht entstehen. *A. Spieckermann.*

H. L. Russell: Relative Absorption von Gerüchen durch warme und kalte Milch. — Wiscons. Exp. Stat. Rep. 1898, 104—109; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 581—582.

Die Versuche, welche mit eingesäuertem Mais, mit Pferdekoth, Kuhharn und ätherischen Oelen angestellt wurden, ergaben, dass, entgegen der gewöhnlichen Annahme, warme Milch die Gerüche schneller aufnimmt als kalte Milch. *A. Hebebrand.*

F. W. Woll: Die Zusammensetzung der Schweinemilch. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 267—270.

Der Verf. ermittelte die folgenden Zahlen:

	Wasser	Fett	Proteïn	Milchzucker	Asche	Fettfreie Trockensubstanz
Im Mittel von 5 Proben	81,49	6,60	5,75	5,19	0,97	11,91
Minimum	79,46	3,89	4,55	3,07	0,74	10,76
Maximum	83,13	8,53	7,28	6,20	1,32	13,23

A. Hebebrand.

K. Hittcher: Gesammtbericht über die Untersuchung der Milch von dreiundsechzig Kühen. — Berlin, Paul Parey, 1899, 551 Seiten und 16 Tafeln.

Der Verf. hat acht Jahre lang während der Laktationsperiode täglich die Morgen- und Abendmilch, bezw. auch die Mittagmilch, von 16 Kühen des in Ostpreussen gezüchteten schwarzbunten Holländer Schlages, im Ganzen von 63 Kühen, untersucht. Die Arbeit ergab mannigfache Beziehungen und Resultate, von denen die hier interessirenden kurz mitgetheilt sein mögen. Den geringsten Schwankungen sind das specifische Gewicht und der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz unterworfen, welche beiden Werthe einander annähernd direkt proportional sind. Das Fett zeigt von allen Milchbestandtheilen weitaus die grössten Schwankungen. Wenn schon ohne eine merkbare Veranlassung die Fettmenge häufig von Tag zu Tag wechselt, so ist dies in besonders hohem Grade der Fall, sobald Veränderungen der äusseren Lebensbedingungen eintreten oder durch Wirkungen auf die Sinne das Nervensystem in Mitleidenschaft gezogen wird. Im Allgemeinen steigt und sinkt der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz mit dem Fettgehalte. Im Gegensatze zu der weit verbreiteten Ansicht, dass hohe Milchergiebigkeit mit einem niedrigen Fettgehalt der Milch verbunden sei, fand der Verf., dass diese Hauptfaktoren von einander unabhängig sind. Der Unterschied in der Menge und Zusammensetzung zwischen Morgen- und Abendmilch ist bei gleichem Abstande der Melkzeiten nur gering, doch ist häufig das Abendgemelke etwas schwerer und fettreicher als das Morgengemelke. Bei ungleichem Abstande der Melkzeiten von einander wird mit grosser Regelmässigkeit nach der längeren Ruhepause mehr und fettärmere Milch, nach der kürzeren weniger aber fettreichere Milch gewonnen. Durch

das dreimalige Melken wurde bei frischmilchenden Kühen ein Mehrertrag von nur 6,3 % an Milch und 6,8 % an Fett gegenüber dem zweimaligen Melken erzielt.

Im ersten Monat der Laktation ist der Fettgehalt der Milch in der Regel höher als in den zunächst folgenden; am niedrigsten pflegt er im dritten und zweiten Monat zu sein, am höchsten im letzten Monat. Die mittlere Zusammensetzung der Milch einer Kuh ändert sich von Jahr zu Jahr nur sehr wenig, mit dem Alter geht der Gehalt an Fett und Trockensubstanz etwas zurück. Die schwersten Kühe lieferten im Mittel die höchsten und die leichtesten Kühe die niedrigsten Erträge an Milch und Butter, wenn man die Erträge auf das gleiche Lebendgewicht bezieht. Diejenigen Kühe, welche auf Grund ihrer Körperbeschaffenheit auf Ausstellungen preisgekrönt wurden, wiesen im Allgemeinen auch bessere Nutzungseigenschaften in Bezug auf Milchergiebigkeit als die nicht prämiirten Thiere auf. Die Fähigkeit, viel Milch und Butter zu geben, ist in allererster Linie eine dem Einzelthiere anhaftende vererbliche Eigenschaft, gegen welche alle andern die Milchsekretion beeinflussenden Faktoren, selbst die Fütterung, in den Hintergrund treten. Die unabweisbare Nothwendigkeit einer sachgemässen Zucht nach Leistung geht aus den Arbeiten des Verfassers klar hervor.

Die durch 10 Jahre hindurch des Weiteren vom Verf. u. A. wöchentlich dreimal ausgeführten Analysen der Milch einer ganzen Heerde von durchschnittlich etwa 120 Stück der schwarzbunten holländischen Rasse ergaben die nachstehend zusammengestellten Zahlen.

	Specif. Gewicht	Fett	Trockensubstanz	Fettfreie Trockensubstanz
Schwankungen	1,0288—1,0322	2,57—3,82	10,99—12,51	8,07—8,93
Mittel	1,0306	3,18	11,73	8,55

A. Hebebrand.

Benno Martiny: Die täglichen Schwankungen im Milchertrage einzelner Kühe und einer Mehrzahl zu Gruppen vereinigter Kühe. — Molkerei-Ztg. Berlin 1900, **9**. 158—160, 171—172, 186—188.

Aus den vom Verf. bei Gelegenheit der Prüfung der Thistle-Melkmaschine gemachten Beobachtungen geht hervor, dass die täglichen Schwankungen im Ertrage und im Gehalt der Milch einzelner Kühe recht beträchtliche sein können. Die grössten Abweichungen in zwei aufeinander folgenden gleichnamigen Melkzeiten, die kleinere der betreffenden Grössen = 100 gesetzt, werden durch die folgenden Zahlen veranschaulicht.

Milchmenge kg	Specif. Gewicht	Fett %	Fettfreie Trockenmasse %	Fett kg	Fettfreie Trockenmasse kg
156,8	110,2	321,5	169,3	436,2	161,5

Noch grösser werden die Differenzen, wenn man gleichnamige Melkzeiten beliebiger Tage einer und derselben Kuh miteinander vergleicht. So betrug der procentige Fettgehalt der Milch einer Kuh am 11. August morgens 3,35 %, am 3. September morgens 0,80 %; bei der Milch einer andern Kuh wurden die Zahlen 1,20 und 6,68 % beobachtet. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab die Grenzzahlen 1,0269 und 1,0319, bei der Milch einer andern Kuh 1,0293 und 1,0357. Auch die Menge der fettfreien Trockensubstanz zeigte erhebliche Schwankungen, wie die Zahlen 6,15 und 9,54, bezw. 8,07 und 10,69 % zeigen. Fettgehalte unter 2 % wurden vom Verf. häufig beobachtet.

Die täglichen Schwankungen im Milchertrag einer Mehrzahl zu Gruppen vereinigter Kühe giebt dem Verf. Veranlassung, die Zuständigkeit der Stallprobe zu besprechen. Er führt zunächt die einschlägige Litteratur an und theilt dann die täglichen Analysenresultate der Sammelmilch von je 5 Kühen mit, und zwar der Morgen-, Mittag- und Abendmilch. Die Ermittelung des specifischen Gewichts gab keine anormalen Resultate. Die grösste Abweichung, die an 2 aufeinander folgenden Tagen beobachtet wurde, betrug 0,002. Tägliche Abweichungen des procentigen Fettgehalts von 0,5 und mehr bei gleichnamigen Melkzeiten kamen in den 456 Fällen der ersten Prüfungsreihe 18 mal (= 3 %), in den 240 Fällen der zweiten Reihe 6 mal (= 2,5 %) vor. Die grösste Differenz betrug 1,72 %. Bei den Bestimmungen der Trockensubstanz betrug die grösste Abweichung 1,68 %, bei der fettfreien Trockensubstanz 0,62 %. Ob angesichts der vorstehenden Abweichungsgrössen der Stallprobe in bestrittenen Fällen noch volle Beweiskraft beizumessen sei, erörtert der Verf. nicht. *A. Hebebrand.*

B. H. Hite: Die Wirkung von Druck auf die Konservirung der Milch. — West Virginia Exp. Stat. Rep. 58, 15—35; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 583—584.

Der Verf. hat mehrere hundert Milchproben einem hydraulischen Druck von einigen hundert Pfund bis zu 100 Tonnen ausgesetzt und ist beim Vergleich dieser Proben mit den Kontrollproben, welche dem Druck nicht ausgesetzt waren, zu den folgenden Resultaten gelangt: Bei einem Druck unter 10 Tonnen auf den Quadratzoll wurde das Sauerwerden der Milch nicht wesentlich verzögert. Die Proben, welche zwei Wochen lang unter einem Druck von 10—15 Tonnen standen, erwiesen sich dagegen nach dieser Zeit noch süss. Ein einstündiger Druck von 30 Tonnen verzögerte das Sauerwerden um 24 Stunden und ein fünf Minuten lang währender Druck von 70—95 Tonnen um zwei bis sieben Tage. Bei gleichzeitiger Anwendung von Wärme waren die Resultate noch bessere. Proben, welche während 1—3 Stunden einem Druck von 7—12 Tonnen bei einer Temperatur von 66—70° ausgesetzt gewesen waren, erwiesen sich beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur noch nach 10 Tagen unverdorben.

Eine vollständige Abtödtung der Bakterien fand bei diesen Versuchen nicht statt. Zuweilen wurde das Auftreten eines muffigen Geruchs und einer Farbenänderung beobachtet. Bei Versuchen mit Milzbrand-, Typhus-, Tuberkelbacillen und Proteus vulgaris wurde festgestellt, dass die pathogenen Keime gegen Druck widerstandsfähiger waren als die Säureerreger. Die genannten Bakterien hielten 8 Tage lang einen Druck von 10—15 Tonnen aus. Die Arbeit wird vom Verf. fortgesetzt. *A. Hebebrand.*

S. M. Babcock, H. L. Russell und **A. Vivian:** Der antiseptische Werth gewisser Chemikalien in der Milch. — Wiscons. Exp. Stat. Rep. 1898, 98—103; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 580.

Die Verff. haben mit einer Anzahl antiseptisch wirkender Substanzen, welche zugleich die Wirkung der ungeformten Fermente nicht aufheben, Versuche angestellt und gefunden, dass Aether, Chloroform, Benzol und Toluol in dieser Beziehung am besten wirken.

Besonders geeignet erwies sich das Chloroform, welches in Mengen von 2—3 % die Milch vollständig haltbar macht. Andere Antiseptika wirkten nicht, da sie mit dem Butterfett unlösliche Verbindungen bildeten. *A. Hebebrand.*

S. Rideal und **A. G. R. Foulerton:** Ueber die Verwendung von Borsäure und Formaldehyd zur Konservirung der Milch. — Public Health 1899, **11**, 554—568; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 582.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Mengen Formaldehyd und Borsäure, welche nothwendig sind, Milch 24 Stunden lang zu präserviren, nicht unter einem Theil auf 50 000 Theile bei Formaldehyd und nicht unter 0,05 % bei Borsäure sinken dürfen. Diese Mengen üben keine wahrnehmbare Wirkung auf die Verdauung und die Verdaulichkeit der präservirten Nahrungsmittel aus. Das Formaldehyd übt in der angegebenen Verdünnung auch keine schädliche Wirkung auf die Gewebe oder die Ernährung aus. *A. Hebebrand.*

J. Moechel: Formaldehyd als Konservirungsmittel für Milch. — Kansas City Medical Record 1900, **17**, 73; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 122.

Zur Konservirung wurden 1—2 Löffel einer 1,587 %-igen Formaldehydlösung auf ca. 40 l Milch gegeben. Verf. glaubt auf Grund seiner mehrere hundert Proben umfassenden Versuche, dass dieser Zusatz durchaus zulässig sei, wenn er sofort nach dem Melken und nur vom Molkereileiter erfolge. *A. Spieckermann.*

Th. Schuhmacher: Ueber den Werth des Laktodensimeters bei der polizeilichen Milchkontrolle. — Pharm. Ztg. **45**, 26.

Verf. bringt aus Anlass eines Hamburger Polizeiberichtes, in dem die marktpolizeiliche Prüfung der Milch mittels Laktodensimeters als völlig ausreichend bezeichnet wird, die bekannte Thatsache in Erinnerung, dass die Mehrzahl der verfälschten Milchproben, besonders die nach Abrahmung gewässerten, auf diese Weise der Erkennung entschlüpft. Von 38 auf Grund der Fettbestimmung in Bonn als verfälscht erkannten Proben wären 29 = 76 % bei blosser Laktodensimeterprüfung unbeanstandet geblieben. Bei Zusatz von Wasser zu zwei Proben entrahmter Vollmilch erhielt er folgende Resultate.

	Vollmilch No. 1	Vollmilch No. 1 entrahmt + 10 % Wasser	Vollmilch No. 2	Vollmilch No. 2 entrahmt + 10 % Wasser	Vollmilch No. 2 entrahmt + 20 % Wasser
Spec. Gew.	1,0328	1,0309	1,0304	1,0300	1,0291
Fett	3,1 %	1,45 %	3,8 %	2,55 %	2,3 %

A. Spieckermann.

Casimir Strzyzowski: Beitrag zur Kenntniss der Kuhmilch in Varna (Bulgarien). — Oestr. Chem. Ztg. 1900, **3**, 157—158.

Es wurde die Milch von 14 Kühen der ukrainischen Rasse untersucht. Für die Morgen- und Abendmilch wurden gefunden im

	Spec. Gew.	Trockensubstanz	Stickstoffverbindungen	Fett	Zucker	Asche
Maximum	1,0334	15,834 %	4,459 %	6,65 %	5,14 %	0,729 %
Minimum	1,0255	11,272 %	3,388 %	3,05 %	3,59 %	0,596 %

A. Spieckermann.

A. Wroblewski: Die Krakauer Milch. — Czasopismo Towarz aptek. 1900, **30**, 77; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 91.

Es wurden 237 Milchproben untersucht. Von den Milchproben aus Meiereien erwiesen sich 45,83 %, aus kleineren Milchhandlungen 80,43 %, aus Viktualienhandlungen 71,13 %, aus offenen Plätzen 86,95 % durch Abrahmen und Wässern, Zusatz von Soda und Säuerung verfälscht bezw. verdorben. *A. Spieckermann.*

A. D. Ssokolow: Gasirte Milch. — Wratsch 1900, **21**, 73; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 86.

Das spec. Gew. von 12 Proben schwankte von 1,0301—1,0333, freie Kohlensäure war im Mittel 0,509 Gew.-%, Fett 3,075 %, Trockensubstanz 11,93 % vorhanden. Durch Pepsin wurde gasirte Milch schneller verdaut als nicht gasirte. Der Preis beträgt zur Zeit das Drei- bis Vierfache gewöhnlicher Milch. *A. Spieckermann.*

G. Besana: Herstellung von Kaseïn zum technischen Gebrauch. — Staz. sperim. agrar. Ital. 1899, **32**, 628—633.

Ausser für Nahrungszwecke kann das Kaseïn die mannigfachste technische Verwendung finden. Für technische Zwecke kann man dasselbe wasserhaltig, trocken und löslich herstellen.

Das wasserhaltige Kaseïn stellt man auf folgende Weise dar: Die centrifugirte Milch wird auf etwa 55° C. erwärmt, dann mit 3‰ Salzsäure versetzt, die mit wenigstens 5 Theilen Wasser verdünnt ist. Das abgeschiedene Kaseïn lässt man erkalten, es wird durch einen Kaltwasserstrom gewaschen, ausgepresst und zerkleinert. Das so erhaltene wasserhaltige Kaseïn enthält etwa 60% Wasser. Das wasserhaltige Kaseïn ist in Alkalien und alkalischen Salzen löslich; es kann für technische Zwecke benützt werden, ohne dass es zu trockenem Kaseïn verarbeitet zu werden braucht. Wenn es nicht sogleich nach der Herstellung verwendet werden kann, oder ein längerer Transport erforderlich ist, trocknet man das Kaseïn auf Tischen an der Sonne oder in Trockenräumen von mässiger Temperatur. Wenn man das trockene Kaseïn in Alkalien lösen will, muss es wieder in wasserhaltiges Kaseïn umgewandelt werden. Die Magermilch liefert etwa 8,5 % wasserhaltiges und 3,5 % trockenes Kaseïn. *G. Paris.*

John W. Decker: Eine Milch-Sammelpipette. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 155—156.

Die Sammelpipette stellt eine graduirte einseitig geschlossene Glasröhre dar. Die Konservirung der Milch geschieht mit Sublimat oder Kaliumbichromat. *A. Hebebrand.*

C. Momsen: Die gebräuchlichsten Milchprobenehmer. — Milch-Ztg. 1900, **29**, 209—210 und 225—227.

1. Die einfache Pipette. 2. Die Selbstfüllpipette, welche aus einem Körper zur Milchaufnahme mit Schwimmventil besteht, das sich beim Eintauchen hebt und beim Herausnehmen schliesst. 3. Der Probenehmer von Y. Melander. Der Apparat besteht aus einem Glascylinder von 2 cm Durchmesser, welcher oben mit einer Blechscheibe mit drei Oeffnungen verschlossen ist, von denen zwei zum Austritt der Luft dienen, während durch die dritte eine Leitstange bis zum unteren Ende des Cylinders führt und dort eine mit Gummi überzogene Blechscheibe trägt, welche durch Anziehen den mit Milch gefüllten Cylinder schliesst. 4. Der Probenehmer von Fliesbach-Chottschawke, eine Metallröhre, deren unteres Ende ein sich beim Einsenken öffnendes, beim Herausnehmen schliessendes Aluminiumventil trägt. 5. Der Probenehmer nach dem Princip der kommunicirenden Röhren. Der Apparat besteht aus einem 25 l fassenden Hauptgefäss und einem damit kommunicirenden Nebengefäss von $^1/_{100}$ dieses Inhaltes. Durch eine Hahndrehung werden beide am Boden mit einander verbunden, durch eine weitere Drehung gegen einander verschlossen und gleichzeitig der Abfluss des Nebengefässes geöffnet. 6. Probenehmer des Verfassers. Der Apparat besteht aus dem Probenehmer und einem genau cylindrisch gearbeiteten Milcheimer. Der Probenehmer ist ein unten offener, graduirter Glascylinder, um welchen vier Messingringe gelegt

sind, von denen drei je zwei kleine Führungen für zwei seitliche Leitstangen besitzen. Diese sind oben durch einen Bügel verbunden und tragen unten einen derartigen Mechanismus, dass durch einen Druck auf den Bügel eine Bodenplatte seitlich parallel zur Cylinderachse gestellt wird. Zwischen den beiden oberen Messingringen ist an jeder Leitstange eine Spiralfeder angebracht. Auf einen Druck auf den Bügel stellt sich die Bodenplatte senkrecht, der Probenehmer wird langsam bis auf den Boden des Milcheimers geführt und dann allmählich der Druck verringert, sodass sich der gefüllte Cylinder schliesst.

Der Probenehmer ist in seinen Grössenverhältnissen so berechnet, dass er stets 2 % des jeweiligen Inhaltes des Eimers aufnimmt. Die Graduirung gestattet jederzeit eine Kontrolle. Um auch die unterste 6 cm hohe Schicht zu erhalten, ist der Eimerboden in der Mitte zur Aufnahme der geöffneten Bodenplatte um diese Strecke vertieft.

Dieser Probenehmer hat vor den bisherigen Konstruktionen folgende Vorzüge. 1. Er entnimmt die Probe nicht einer Schicht, sondern schneidet ein vollständiges Profil heraus. 2. Er entnimmt von jeder beliebigen Milchmenge, soweit sie der Eimer fasst, stets relativ gleiche Mengen und gestattet eine Kontrolle der richtigen Füllung. Er kann natürlich für jede andere Eimergrösse in entsprechenden Dimensionen hergestellt werden. 3. Infolge seiner Konstruktion entspricht das entnommene Profil thatsächlich der vorhandenen Schichtung.

Der Apparat wird von der Firma S. Müller, Geissler's Nachfl., Bonn, angefertigt. *A. Spieckermann.*

H. Schrott-Fiechtl: Ueber das Konserviren von Milchproben zum Zweck der Untersuchung. — Milch-Ztg. 1900, **29**, 180.

Verf. verwendet, um alle Umrechnungen zu vermeiden, zur Konservirung von Stallmilchproben nicht Desinfektionslösungen, sondern pasteurisirt die Proben ein bis zwei Stunden in seinem Thermophorschmalzkessel (Milch-Ztg. 1899, **28**, 630) bei 78—82° und kühlt sie sofort stark ab. Derartig behandelte Proben sollen sich 14 Tage unverändert halten. *A. Spieckermann.*

H. Höft: Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch. — Chem. Ztg. **24**, 16.

Verf. weist darauf hin, dass ein grosser Theil der in den Städten zum Verkauf kommenden Milch von gemästeten Thieren stammt, für welche die von Timpe (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 340.) festgestellten Gesetzmässigkeiten zwischen Fett und Proteïn nicht zutreffen, und dass die vorgeschlagene Berechnung zur Feststellung der Reinheit der Milch nicht verwendbar sein dürfte.

Er führt ferner aus, dass, wenn die Beziehung zwischen Fett und Proteïn thatsächlich besteht, eine weitere Gesetzmässigkeit über die Zucker- und Aschemengen folge. Milchproben von gleichem Fettgehalt aber verschiedenem spec. Gewicht zeigen nach Fleischmann ganz bestimmte Unterschiede im Gehalt an Trockensubstanz, sodass eine Differenz von $^{1}/_{1000}$ im spec. Gewicht etwa $^{25}/_{100}$ % im Trockensubstanzgehalt entspricht. Diese Differenz muss nach Timpe lediglich in der Menge von Zucker und Asche liegen. Da nach Fleischmann das spec. Gewicht der gesammten fettfreien Trockensubstanz konstant ist, so kann diese Differenz, unter Annahme, dass das spec. Gewicht des Proteïns annähernd dasselbe bleibt, nicht durch ungleiche Mengen eine der beiden Stoffe verursacht werden; ihre Veränderungen müssen parallel gehen. I der Unterschied zwischen dem spec. Gewicht des Milchzuckers und der fettfreien

Trockensubstanz geringer ist als der zwischen dem spec. Gewicht der Asche und der fettfreien Trockensubstanz, so muss die Veränderung der Zuckermenge grösser sein als die der Aschenmenge. Das Verhältniss zwischen Zucker- und Aschenmenge wird konstant sein, wenn die erwähnten Differenzen zwischen den spec. Gewichten in demselben Verhältniss zu einander stehen.

Diese Erwägungen führen auch zu dem Schluss, dass die Unterschiede im Zuckergehalt wahrscheinlich so bedeutend sind, dass die Beurtheilung der Milch auf Grund des mittleren Zuckergehaltes sehr unsicher scheint.

Sollte sich ferner bewahrheiten, dass der Proteïngehalt der Gesammttrockensubstanz eine ausserordentlich konstante Grösse ist, so wäre damit ein neues Moment zur Milchbeurtheilung gegeben. Wasserzusatz lässt das Verhälniss des Proteïns zur Trockenmasse unverändert, Entrahmung erhöht den Gehalt daran, allein und in Verbindung mit Wasserzusatz. *A. Spieckermann.*

Umberto Morini: Eine Abänderung des Verfahrens von Duclaux zur Bestimmung von Trockensubstanz und Fett, Milch und Butter. — Staz. sperim. agrar. Ital. 1899, **32**, 517—530.

D. Duclaux („Le Lait", Paris 1887, 20 u. 176; „Principes de laiterie", Paris, S. 111 u. 258) bestimmt die Feuchtigkeit der Butter und der Milch, indem er einen Schwamm mit Butter bezw. Milch tränkt und denselben in eine U-Röhre giebt, welche in einem Bade von Chlorcalcium auf 108° oder auch in siedendem Wasser erwärmt wird. Durch das Rohr wird ein Luftstrom geleitet, welcher zuvor durch Schwefelsäure getrocknet ist. Nachdem der Wassergehalt bestimmt ist, zieht Duclaux zur Bestimmung des Fettes den Schwamm mit Schwefelkohlenstoff aus und bestimmt das Fett nach dem Trocknen aus der Gewichtsabnahme. Verf. ändert das Verfahren wie folgt ab: Er verwendet, um genauere Ergebnisse zu erhalten, 20 g Butter anstatt 2—3 g, wie Duclaux vorschreibt. Ausserdem benutzt er nicht ein gewöhnliches U-Rohr, sondern ein solches, dessen beide Arme durch einen Glasschliff verbunden sind, derart, dass, nachdem das Wasser bestimmt worden ist, der eine Arm, in welchem die Trockensubstanz sich befindet, abgenommen und mit einem Extraktionsapparat verbunden wird, dessen Konstruktion sich dem Apparate von Tollens nähert. (Zeitschr. analyt. Chem. 1878, **17**, 320; vergl. auch Medicus, daselbst 1880, **19**, 163 und Thorn, daselbst 1882, **21**, 38).

Das Verfahren ist folgendes: Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, trocknet man ihn in einem Luftstrome, der durch Schwefelsäure geleitet worden ist durch Erwärmen im Wasserbade von 100°. Man entfernt alsdann den Kolben, welcher später das extrahirte Fett aufnimmt, und wägt den Apparat. Alsdann fügt man die Substanz (10 ccm Milch bezw. 15—20 g Butter) in den Apparat und wägt wiederum, darauf trocknet man ungefähr 3 Stunden, wie angegeben, im trockenen Luftstrome und wägt abermals. Auf diese Weise erhält man den Wassergehalt. Dann führt man das Rohr mit der Trockensubstanz in den Extraktionsapparat über und extrahirt mit Aether das Fett, dessen Menge man am einfachsten dadurch bestimmt, dass man das Rohr mit der fettfreien Trockensubstanz wieder mit dem zweiten Rohre verbindet, das Ganze abermals im Luftstrome trocknet, wägt und so den Fettgehalt aus der Differenz bestimmt. Das so abgeänderte Verfahren von Duclaux ist wegen der Genauigkeit seiner Ergebnisse, seiner Einfachheit, sowie wegen der Kürze der erforderlichen Zeit anderen Verfahren vorzuziehen. *G. Paris.*

Naumann: Ueber die Untersuchung der Milch auf Fettgehalt mit dem Wollny'schen Milchfett-Refraktometer. — Milch-Ztg. 1900, **24**, 50—53.

Die bisher veröffentlichten Vorschriften über die Bestimmung des Milchfetts mit dem Refraktometer weisen nach dem Verf. mehr oder weniger grosse Mängel auf, die das Arbeiten zu einem unsicheren gestalten. Der Verf. giebt daher eine sehr eingehende, auch für Laien bestimmte Beschreibung dieser Schnellmethode und der bei derselben nothwendigen Arbeitsweise und Apparate, welche letzteren im Original abgebildet sind. Zur Untersuchung gelangen 30 ccm Milch, welche mit Hülfe einer Selbstfüllpipette vom Einsender der Proben in Gläschen von bestimmter Form und Grösse gefüllt werden. Die Konservirung der Proben geschieht mit 12 Tropfen einer Lösung von 70 g Kaliumbichromat und 312,5 ccm koncentrirtem Ammoniak in 1 l Wasser. Bei Beginn der Untersuchung werden die Proben mit 12 Tropfen Eisessig versetzt und 1—2 Minuten lang in einem Schüttelapparat durchmischt, darauf werden 3 ccm Lauge (800 g Kalihydrat werden in wenig Wasser gelöst, 600 g Glycerin und 200 g Kupferoxydhydrat in Pulverform zugegeben, worauf das Gemisch 3—4 Tage unter öfterem Schütteln stehen bleibt) zugegeben und die Fläschchen nach dem Temperiren auf 17,5° nochmals 10 Minuten lang in dem Schüttelapparat belassen. Nach dem Hinzufügen von 6 ccm wasserhaltigem Aether, welche mit einer automatischen Pipette abgemessen werden, wird zum dritten Male 15 Minuten lang geschüttelt, worauf 3 Minuten lang centrifugirt wird. Auf diese Weise wird eine klare ätherische Fettlösung erzielt, deren Brechungsexponent im Zeiss'schen Refraktometer bei einer Temperatur von 17,5° bestimmt wird. Bei höherer oder niederer Temperatur kann die nothwendige Korrektur auf einem von Wollny konstruirten Thermometer sofort abgelesen werden. Der Verf. giebt am Schlusse seiner Ausführungen eine Tabelle für die Umrechnung der Skalentheile des Refraktometers in Fettprocente.

[Das Verfahren scheint doch etwas zu umständlich, als dass es mit den bewährten Schnellbestimmungsmethoden nach Thoerner und nach Gerber konkurriren könnte. — Ref.]

A. Hebebrand.

Lindet: Neue Methode der Fettbestimmung in den Molkereiprodukten. — Journ. Pharm. Chim. 1900 [6], **11**, 368—373.

Der Verf. hat die von Tsvett (Compt. rend. 1899, **129**, 551) zuerst beobachtete Löslichkeit von Eiweissstoffen in koncentrirter Resorcinlösung zur Bestimmung des Fettgehalts von Milch und Käse verwerthet. Bei Wasserbadtemperatur findet durch die Einwirkung der Resorcinlösung eine vollständige Lösung des Kaseïns statt. Die ohne Hülfe einer Centrifuge abgeschiedene Fettschicht wird in den Centrifugirröhrchen von Gerber ähnlichen Röhrchen (Fig. 34) mittels eines im abschliessenden Gummistopfen beweglichen Glasstabs in den graduirten Theil des Röhrchens gedrückt und gemessen. Für die Fettbestimmung in Käse verwendet der Verf. nur 1 g Käse und etwa 15 ccm Resorcinlösung (100 g in 100 ccm Wasser). Die Resultate sollen mit den gewichtsanalytisch erhaltenen übereinstimmen.

Fig. 34.

A. Hebebrand.

Richard Windisch: Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch. — Landw. Vers.-Stat. **52**, 209—211.

Verf. hat vergleichende Untersuchungen nach den Methoden von Liebermann und Szekely — Ausschütteln des Fettes mit Petroläther — und Gerber angestellt. Die Differenzen beliefen sich auf — 0,1017 % bis + 0,1010 %.

A. Spieckermann.

J. Grünhut und **Severin H. R. Riiber:** Die Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensirten Milch. — Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 19–36.

Von den zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Milchzucker angegebenen Verfahren sind nach den Versuchen der Verff. nur das von Bigelow und Mc. Elroy und das vom Bundesrath in der Verordnung vom 5. November 1897 über die Untersuchung der kondensirten Milch angegebene brauchbar. Zur Untersuchung wurde ein Gemisch von 60 Gewichtstheilen Passburg'scher Trockenmilch und 40 Theilen Rohrzucker verwendet. Die Methoden zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Milchzucker lassen sich in folgende 3 Gruppen theilen: 1. Solche, die auf 2 Reduktionsversuchen mit Fehling'scher Lösung (vor und nach der Inversion) beruhen; 2. solche, welche auf 2 polarimetrischen Bestimmungen (vor und nach der Inversion) beruhen; 3. solche, die auf einem direkten Reduktionsversuch mit Fehling'scher Lösung und einer direkten polarimetrischen Bestimmung beruhen.

Die Inversion mittels Invertin, wie sie Bigelow und Mc. Elroy angeben, da Invertin den Milchzucker nicht hydrolysirt, ist nach den Untersuchungen der Verff. in diesem Falle weniger zu empfehlen, da es dabei sehr auf die Menge des zugesetzten Hefengutes ankommt, und es nicht leicht ist, jederzeit einen Hefebrei von genau gleicher Wirkung herzustellen. Am geeignetsten für die Inversion ist die Salzsäure in der Form der sogen. Zollvorschrift, welche auch vom Bundesrath vorgeschrieben ist. Es wird dabei weder der Milchzucker noch das Kupferreduktionsvermögen der gesammten Milchtrockensubstanz wesentlich verändert. Auch ist der Einfluss der Salzsäure auf das spec. Drehungsvermögen des Invertzuckers genau bekannt, während dies bei der von Stokes und Bodmer vorgeschlagenen Citronensäure, die in 2 %-iger Lösung bei 7—10 Minuten langem Kochen ebenfalls den Rohrzucker glatt invertirt, nicht der Fall ist.

Um aus der Zunahme des Kupferreduktionsvermögens nach der Inversion Schlüsse auf den Rohrzuckergehalt zu ziehen, müssen beide Reduktionsversuche unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Dieser Anforderung entsprechen nur die Verfahren von Ost mit Kupfer-Kaliumkarbonatlösung und von Kjeldahl mit Fehling'scher Lösung bei Kochdauer von 20 Minuten. Die Ost'sche Lösung eignet sich nach seinen eigenen Angaben für Milchzucker weniger. Aber auch das Kjeldahl'sche Verfahren giebt unbrauchbare Resultate, da auch der Rohrzucker bei längerem Kochen mit Fehling'scher Lösung in reducirende Verbindungen zersetzt wird, sodass die Kupfermengen zu gross werden. Ferner kommt hinzu, dass nach der Inversion die Reduktionswirkung des Invertzuckers sich nicht einfach zu der des Milchzuckers addirt. Die von Kjeldahl vorgeschlagene Gleichung für die Bestimmung der beiden Zucker nebeneinander liefert ganz falsche Resultate.

Verff. sind daher der Meinung, dass die auf die Reduktionswirkung sich gründenden Methoden zur Bestimmung des Rohrzuckes in der Milch unbrauchbar sind. Dagegen kann aus zwei polarimetrischen Bestimmungen vor und nach der Inversion mittels der Clerget'schen Formel der Rohrzucker ziemlich genau berechnet werden, wenn bei der Ausübung der Methode einige Vorsichtsmaassregeln beachtet werden. Die Herstellung der Polarisationsflüssigkeit muss, um Multirotation des Milchzuckers zu vermeiden, so geschehen, dass man die kondensirte Milch mit siedendem Wasser übergiesst und dann erkalten lässt. Beide Polarisationen müssen bei genau derselben Temperatur vorgenommen werden. Zum Klären der Lösungen von Fett und Kaseïn wird am besten Bleiessig in der von der Zollvorschrift angegebenen Menge angewendet,

doch darf man das Volumen des Niederschlages in der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung nicht ausser Rechnung lassen. Am besten verfährt man nach Scheibler's Methode der doppelten Verdünnung, indem man dieselbe Substanzmenge mit derselben Menge Fällungsmittel ein Mal auf das Volumen V, ein ander Mal auf 2 V bringt. Die Polarisationen verhalten sich dann zu einander wie (2 V — x) : (V — x), worin x das Volumen des Niederschlages ist, woraus sich dann die thatsächlich angewandte Menge Analysensubstanz leicht berechnen lässt. Die meist übliche Clerget-Formel Z = (R — J) : 1,3266, worin Z die gesuchte direkte Polarisation des Rohrzuckers, R die direkte Polarisation, J die Inversionspolarisation bedeuten (bei 20° C.), gilt nur für den Fall saccharimetrischer Normal-, bezw. Halbnormallösungen. Für andere Koncentrationen ist die von Herzfeld für 20° C. angegebene Modifikation

$$Z = (R - J)\,100 : (131{,}84 - 0{,}05\,J)$$

zu gebrauchen. Die Bundesrathsvorschrift berücksichtigt das Volumen des Niederschlages durch Einführung des empirischen Faktors 0,962 und verwendet im Uebrigen die einfache Clerget-Formel, die aber nur für kondensirte Milch einer bestimmten chemischen Zusammensetzung richtige Resultate liefert. *A. Spieckermann.*

F. Utz: Nachweis von Salpetersäure im Wasser und in der Milch. — Pharm. Ztg. 1900, **45**. 229—230.

1 ccm Wasser wurde in einem Reagensglase mit 3—4 Tropfen des Reagens von Cimmino — Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure und 5% Salzsäure — versetzt und dann mit 2 ccm konc. Schwefelsäure geschüttelt. Bei Anwesenheit von 0,02 g Salpetersäure im Liter entstand eine dunkelindigoblaue Lösung, von 0,002 g eine hellblaue, während bei 0,0001 g die Reaktion erst nach 25 Min. eintrat. Denselben Erfolg erzielte Verf. durch Uebereinanderschichten des mit dem Reagens versetzten Wassers mit konc. Schwefelsäure.

In der Milch wurde Salpetersäure nach dem Verfahren von Soltsien im Serum mittels des Reagens von Cimmino und Uebereinanderschichten mit konc. Schwefelsäure nachgewiesen. Die Reaktion hält sich lange Zeit, ehe rothe, violette und braune Töne eintreten. Es konnte so noch ein Zusatz von 10% Wasser entdeckt werden.

Da bei längerem Stehen die Salpetersäure aus der Milch verschwindet, so empfiehlt es sich, das Serum nach dem Vorschlage von Woodman schnell in der Weise zu gewinnen, dass 100 ccm Milch bei 20° im Becherglase mit 2 ccm einer 25%-igen Essigsäure (1,0350) 20 Minuten lang im Wasserbad auf 70° erwärmt, dann 10—15 Minuten im Eiswasser gekühlt und unter Rückgabe des ersten Filtrates durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt werden. Zu beachten ist, dass die meisten Filtrirpapiere des Handels die Diphenylaminreaktion geben. *A. Spieckermann.*

Albert E. Leach: Fremde Farbstoffe in der Milch. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, **22**, 205—210.

In Amerika wird das Aussehen minderwerthiger oder verfälschter Milch häufig durch künstliche Färbung verbessert. Von den in Massachusetts von 1894—1898 beobachteten 151 Fällen war in 88% Annatto, in 10% ein gelber Anilinfarbstoff der Azogruppe und in 2% Karamel verwendet worden. Verf. weist diese Farbstoffe folgendermaassen nach:

150 ccm Milch werden in einer Porzellanschale über dem Bunsenbrenner durch Essigsäure zum Gerinnen gebracht. Der Annatto- und Anilinfarbstoff sind vollständig im Quarg, das Karamel theilweise in ihm enthalten. Der von den Molken durch Ab-

giessen, -sieben oder -pressen befreite Quarg wird in einer verkorkten Flasche mit Aether geschüttelt und einige Stunden stehen gelassen, bis alles Fett und das Annatto ausgezogen ist. War die Milch ungefärbt oder nur mit Annatto gefärbt, so ist der Quarg jetzt farblos, war Anilinfarbstoff oder Karamel verwendet worden, so ist er gefärbt.

Der abgegossene Aether wird verdunstet, der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein kleines feuchtes Filter gebracht, sodass nur die wässerige Annattolösung in das Papier einziehen kann. Wird nun das Fett behutsam mit Wasser abgewaschen, so ist das Filter bei Anwesenheit von Annatto orange gefärbt. Mit Stannochlorid entsteht die charakteristische Fleischfarbe.

Der absolut entfettete gefärbte Quarg wird zum Theil im Reagensglas mit konc. Salzsäure geschüttelt. Bei Anwesenheit von Karamel färbt sich die Flüssigkeit allmählich blau, während der Quarg ungefärbt bleibt. Lässt diese Probe Karamel vermuthen, so empfiehlt es sich, dasselbe in der frischen Milch nach einer der üblichen Methoden nachzuweisen. Ist der Quarg mit dem Anilinfarbstoff gefärbt, so wird er auf Zusatz von konc. Salzsäure sofort fleischfarben. *A. Spieckermann.*

Uhl und **O. Henzold:** Bittere Kindermilch. — Milch-Ztg. 1900, **29**, 65—66.

Aus zwei Proben Kindermilch aus zwei Sterilisiranstalten, welche nach wenigen Tagen bitter wurden, züchteten Verff. eine Stäbchenbakterie mit ausserordentlich widerstandsfähigen Sporen. Dieselbe scheidet das Kaseïn flockig aus und peptonisirt es allmählich wieder. Als Infektionsquelle konnte in dem einen Falle der verwendete käufliche Milchzucker festgestellt werden, welcher in 1 g 72 200 Keime fast ausschliesslich der genannten Art enthielt. Milchzucker von E. Merck erwies sich bei gleichem Preise als völlig steril. Der verdächtige Zucker enthielt 0,27 % Eiweiss, während der Merck'sche frei davon war. *A. Spieckermann.*

V. H. Bassett: Die Prüfung der Milch auf Tuberkelbacillen. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 205.

Die Methode von Thoerner (Chem.-Ztg. 1892, **16**, 781) zum Nachweise der Tuberkelbacillen in der Milch erwies sich als sehr geeignet zu diesem Zweck, wie Versuche mit inficirter Milch ergaben. In der Milch von über 30 Kühen, welche auf Tuberkulin-Impfung reagirt hatten, ohne aber sonstige Krankheitserscheinungen zu zeigen, konnten Tuberkelbacillen nicht nachgewiesen werden. *A. Hebebrand.*

Otto Kalischer: Zur Biologie der peptonisirenden Milchbakterien. — Arch. Hyg. 1900, **37**, 30—53.

Verf. hat die Stoffwechselprodukte einer der aëroben peptonisirenden Milchbakterien aus der Heubacillengruppe genauer untersucht. Die Bakterie fällte in Milch das Kaseïn und löste es später wieder theilweise. Das dunkelbraune Serum reagirte in Folge Ammoniakentwicklung stark alkalisch und gab die Biuretreaktion.

Der Milchzucker wurde langsam zersetzt, jedoch nie unter 2,6 % hinab. Von seinen Zersetzungsprodukten waren nur flüchtige Säuren, vorwiegend Essigsäure, mit Sicherheit nachweisbar. Auch Glukose, Galaktose, Rohrzucker, Glycerin und milchsaurer Kalk wurden in Peptonbouillon in gleicher Weise zersetzt. Ein invertirendes Ferment wurde nur für Rohrzucker beobachtet. Aus dem Kaseïn entstand zunächst Albumose, die später wieder verschwand. Am Schlusse der Zersetzung reagirte die Flüssigkeit alkalisch, gab die Biuretreaktion, färbte sich mit Millon's Reagens roth

und enthielt Valeriansäure und Essigsäure. An Amidosäuren wurden Leucin und Tyrosin nachgewiesen; auch aromatische Oxysäuren wurden gebildet, dagegen kein Indol, Skatol, Phenol und Kresol.

Die Bakterie schied zwei Fermente ab, von denen das eine dem Labferment völlig glich, während das andere, dem Trypsin ähnlich, das Kaseïn peptonisirte und das Pepton weiter bis zu Ammoniak zerlegte.

Das Milchfett wurde durch die Bakterie nicht angegriffen.

A. Spieckermann.

H. L. Russell und **V. H. Bassett:** Die Einwirkung peptonisirender Bakterien auf den Käsestoff der Milch. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 187—193.

Die von den Verff. untersuchten, in der Milch gewöhnlich vorhandenen peptonisirenden Bakterien greifen in den ersten 8—20 Stunden nach dem Melken das Kaseïn nicht an, da in dem gelösten Albumin eine genügende Nahrung vorhanden ist. Nach der erwähnten Zeit beginnt dann die Verflüssigung des Kaseïns. *A. Hebebrand.*

S. M. Babcock, H. L. Russell und **A. Vivian:** Die Einwirkung der Galaktase auf das Reifen des Bauernkäses. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 175—178.

Das Reifen des Käses ist weniger auf die Einwirkung von Organismen auf das Kaseïn, als vielmehr auf die Einwirkung der der Milch eigenthümlichen Fermente, besonders der Galaktase zurückzuführen. Die Milchsäurebakterien sind ohne wahrnehmbaren Einfluss auf die Umwandlung des Kaseïns. *A. Hebebrand.*

J. W. Decker: Die Wirkung des Labextrakts von wechselnder Stärke auf die Gerinnung der Milch. Die Wirkung von Lab auf gewässerte Milch. — Wiscons. Exp. Stat. Rep. 1898, 31—34, 35—36; Exper. Stat. Rec. 1899, **11**, 580—581.

Die Versuche mit verschiedenen Verdünnungen des käuflichen Labextrakts ergaben, dass die Wirkung des Labs dem Verdünnungsgrade nicht proportional ist. Durch das Verdünnen der Milch mit Wasser wird die Schnelligkeit der Koagulation vermindert. *A. Hebebrand.*

Klein und **A. Kirsten:** Versuche betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz. — Milch-Ztg. 1900, **29**, 177—179, 196—199, 210—213, 242—245 und 258—259.

15 Minuten langes Erhitzen der Milch auf 75° beeinträchtigte die Verkäsungsfähigkeit mit Lab nicht im Geringsten; die so dargestellten Backsteinkäse reiften durchaus normal. Dagegen büsste die Milch durch 10 Minuten langes Erhitzen auf 85° oder durch 2 Minuten langes Aufkochen die Verkäsungsfähigkeit völlig ein. Durch Zusatz von Chlorcalcium — einer 25 g CaO entsprechenden Menge auf 100 kg Milch — erlangte sie dieselbe zwar wieder, doch fand keine normale Reifung der Käse statt, weil der Bruch zuviel Molken zurückhielt. Durch Nachwärmen des aus der bei 35° gelabten Milch ausgeschiedenen Bruches bei 40° C. wurde er bindungsfähiger und ergab nun vollkommen normale, wenn auch etwas saftige Backsteinkäse. Um die etwa durch das Erhitzen theilweise abgetödteten Käsereifungsbakterien zu ersetzen, wurde ein Zusatz nicht erhitzter Impfmilch versucht. Die Reifung wurde dadurch zwar nicht beeinflusst, aber es fand eine leichtere Abscheidung des Bruches statt.

Auch aus auf 90° erhitzter Milch konnten durch Zusatz von Impfmilch noch normale Backsteinkäse erzielt werden. Einige wenige Versuche bei 100° fielen vorläufig negativ aus; doch halten Verff. dieselben nicht für ausschlaggebend.

Die Verwendung von Milchsäurereinkulturen statt der Impfmilch ergab keine Vortheile. Wesentlich vereinfachen liess sich das Käsungsverfahren durch ein Laben der Milch bei 40° ohne Nachwärmung, ohne dass die Güte der Produkte beeinträchtigt worden wäre.

Da der höhere Molkengehalt des Bruches, der auf die Güte des Backsteinkäses keinen Einfluss hatte, vermuthlich der Herstellung von Hartkäsen hinderlich sein würde, so wurde versucht, die Molken durch Pressen und durch stärkeres Ausrühren des Bruches in höherem Grade abzuscheiden. Diese Versuche sind bislang ohne Erfolg geblieben. Ferner wurde, da für Hartkäse das bisherige Impfverfahren mit Milch kaum anschlagen dürfte, eine Uebertragung der Reifebakterien mittels viertelreifen Käses versucht. Die Erfolge waren durchaus befriedigend.

Zur Herstellung von Quarg und Sauermilchkäse aus hocherhitzter Milch erwies sich der Chlorcalciumzusatz als überflüssig. Mittels 10% saurer Magermilch und $^1/_6$ der bei Labkäse üblichen Menge Labessenz wurde bei 30° C. ein völlig normaler Quarg erhalten. Wichtig ist, dass die Verkäsung hocherhitzter Milch eine Mehrausbeute an Käsetrockensubstanz von ca. 12% ergiebt, sodass sich dadurch die Erhitzung wohl bezahlt machen wird. *A. Spieckermann.*

G. Hamilton: Einiges über Herstellung von Käsen aus pasteurisirter Milch. — Milch-Ztg. 1900, **29**, 145—146.

Da nach den gesetzlichen Bestimmungen beim Auftreten von Seuchen Milch und Molkereiprodukte nicht in ungekochtem Zustande in den Verkehr gelangen dürfen, so hat Verf. versucht, Butter und Käse, speciell Sauermilchkäse, aus gekochter Milch ohne Kochgeschmack herzustellen. Die Milch wurde im Regenerativerhitzer „Mors" bis 102° erhitzt. Die Butterherstellung begegnete keinen Schwierigkeiten. Die resultirende Magermilch hatte stets unter 0,1% Fett. Die Säuerung zur Ausfällung des Quargs erfolgte mit 10% frischer Buttermilch aus mit Reinkultur gesäuertem Rahm oder direkt mit Sauer aus Hansen'schen Reinkulturen. Das Gemisch blieb bei 30° bis zur genügenden Säuerung stehen und wurde dann bei 36° gefällt. Der so hergestellte Quarg ergab feineren Sauermilchkäse als der aus roher Milch.

Auch Labkäse (Backsteinkäse) wurden vom Verf. aus so hoch erhitzter Milch nach Zusatz frischer Buttermilch mit gutem Erfolg hergestellt. *A. Spieckermann.*

G. Leichmann und S. v. Bazarewski: Ueber einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien. — Centrbl. Bakteriol., II Abth., 1900, **6**, 245—253, 281—285 und 314—331.

Aus je einem gekauften Emmenthaler, Chester- und Goudakäse wurden 5 Bakterienstämme isolirt, welche in Kulturmerkmalen und in physiologischer Beziehung dem Bact. lactis acidi Leichmann fast völlig gleichen, während sie in morphologischer Hinsicht von ihm zum Theil abweichen. Sie säuern und koaguliren sämmtlich Milch ohne Entwicklung sichtbarer Mengen Kohlensäure, aber etwas langsamer als Bact. acid. lact. Das Gährungsprodukt ist bei den meisten Rechtsmilchsäure, nur bei einer aus Goudakäse isolirten Art inaktive Milchsäure. Zwei der aus Emmenthaler- und Chesterkäse gezüchteten Stämme sind vermuthlich mit dem von v. Freudenreich häufig in Emmenthalerkäse gefundenen Bacillus α identisch und ähneln ferner dem Bacterium pa-

buli acidi I und II Weiss aus sauren Rübenschnitzeln, unterscheiden sich aber von diesen Arten durch die Unfähigkeit, Rohrzucker zu vergähren.

Wichtig ist, dass sämmtliche Stämme nur bei Gegenwart bestimmter gährfähiger Kohlenstoffverbindungen zu wachsen im Stande sind. Dadurch unterscheiden sie sich wesentlich von den ebenfalls zu den Milchsäuerungsbakterien gehörenden Gruppen des Bacterium coli und aërogenes, die auch in zuckerfreien Medien gedeihen. Auf diese Abhängigkeit von bestimmten Kohlenstoffverbindungen ist es vermuthlich auch zurückzuführen, dass die verschiedenen spontanen Milchsäuregährungen der Praxis stets nur von einzelnen bestimmten dieser so ähnlichen Bakterienarten eingeleitet werden, trotzdem sie sämmtlich weit in der Natur verbreitet sind. *A. Spieckermann.*

Fr. Jos. Herz: Das Schwarzwerden der Limburger Käse. — Molkerei-Ztg. 1900, **10**, 87.

Limburger Käse werden im Winter während des Reifens, wenn die Temperatur des Kellers unter 15° C. sinkt, durch bei geringen Wärmegraden üppig gedeihende Pilze an der Oberfläche braun oder schwarz gefärbt. Durch Ueberführung der Käse in einen wärmeren Keller kann dem Weiterschreiten des Fehlers Einhalt gethan werden. Auch durch Verdunsten von Formalin mittels einer der üblichen Lampen soll das Auftreten der Schwärzepilze verhindert werden. Die von den geschwärzten Käsen besetzten Bankungen sind gründlich zu reinigen und zu desinficiren. *A. Spieckermann.*

A. Zega: Manur. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 264.

Manur ist ein Käse, der im Kreise Pirot an der serbisch-bulgarischen Grenze von den Kuzo-Vlassen hergestellt wird. Zum Sieden erhitzte und dann auf Körperwärme abgekühlte Kuh- oder Schafmilch wird mit einem Gemisch von Buttermilch, frisch abgelaufener Molke und Labessenz gelabt, der Käseteig in Tücher gehoben, leicht gesalzen, in weckenförmige Brote geknetet, getrocknet und so verkauft. Die Zusammensetzung ist folgende:

Wasser	Stickstoffsubstanz	Fett	Kohlenhydrate	Asche	Kochsalz
22,77 %	17,08 %	52,04 %	3,87 %	4,51 %	3,33 %

A. Spieckermann.

John W. Decker: Das Ueberziehen der Käse mit Paraffin zur Verhütung des Schimmelns. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 153—154.

Das Ueberziehen der Käse mit Paraffin erwies sich als vortheilhaft, doch darf es nicht mit noch nicht ausgereiften Käsen vorgenommen werden, da der Reifeprocess dadurch beeinträchtigt wird. Drei Monate alte oder ältere Käse wurden durch das Paraffiniren geschmacklich nicht verändert. *A. Hebebrand.*

G. Fascetti und **F. Ghigi:** Nachweis von Margarine im Käse. — Staz. sperim. agr. Ital. 1899, **32**, 593—627.

Verff. schlagen für den Nachweis von Margarine im Käse folgendes Verfahren vor: 50—200 g Käse werden von der Kruste befreit und, sofern es sich um Weichkäse handelt, mit Sand durchknetet oder bei Hartkäsen nach dem Zerreiben mit Sand vermischt. Dieses Gemisch mit Sand zerreibt man in einem Mörser unter Hinzufügen von Wasser von 30—35° C. zu einer gleichmässigen Masse, wodurch das Kaseïn aufquillt und das Fett frei gemacht wird. Sobald die Butterbildung in dem Mörser begonnen hat, giebt man die Masse in einen ½ l-Kolben und fügt die 2½-fache Menge des Volumens des Käses an destillirtem Wasser von 20° hinzu. Nach fünf Minuten langem

Schütteln setzt sich die Butter an der Oberfläche der Masse in Form von Fettkügelchen ab, welche sich bei leichtem Schütteln zu einer einzigen Masse vereinigen lassen. Darauf fügt man kaltes Wasser hinzu bis die Fettmasse in den Hals der Flasche steigt, von wo man sie mit einem Löffel abschöpft. Die Fettmasse wäscht man mehrmals mit Wasser. Von letzterem befreit man die Fettmasse durch Kneten und löst dieselbe darauf in 200 ccm Petroläther (vom Siedepunkt 50° C.) oder Aethyläther. Darauf bringt man die Lösung in einen graduirten Cylinder mit eingeschliffenem Stopfen und lässt sie 2 Stunden darin stehen, in welcher Zeit sich das Kaseïn abgesetzt hat. Alsdann werden 100 bis 150 ccm der ätherischen Lösung dekantirt oder nöthigenfalls filtrirt und darauf wird im Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln der Aether verdunstet. Das so erhaltene Fett dient zur weiteren Untersuchung. Verff. stellten Versuche mit verschiedenen Arten von Margarinekäsen und den entsprechenden reinen Milchkäsen an. Sie bestimmten die Reichert-Meissl'sche Zahl, sowie die Refraktometerzahl und ferner auch den procentigen Fettgehalt der Käse.

Ausser nach ihrem eigenen Verfahren zur Abscheidung des Fettes arbeiteten Verff. auch nach dem Verfahren von Henzold (Milch-Ztg. 1895, **24**, 45), B. Fischer (Vierteljahresschr. Nahrungs- u. Genussmittel 1896, **11**, 181) und R. Hefelmann (Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, **3**, 7; Vierteljahresschr. Nahrungs- u. Genussmittel 1897, **12**, 179).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Verff. sind folgende:

Abscheidung des Käsefettes. Das von den Verff. vorgeschlagene Verfahren zur Abscheidung des Fettes liefert dieselben Ergebnisse wie die übrigen angeführten Verfahren und hat ausser dem Vorzuge, dass es sehr schnell ausführbar ist, auch noch den, dass es das Fett in der wirklichen Zusammensetzung liefert, die es im Käse hat, da es diejenigen Behandlungsweisen ausschliesst, welche das Fett zu verändern im Stande sind.

Reichert-Meissl'sche Zahlen: Dieselben lagen bei den unverfälschten Käsen über 23. Die niedrigste beobachtete Zahl war 23,54. Dagegen lagen die Reichert-Meissl'schen Zahlen bei den Margarinekäsen unter 6.

Verff. nehmen 18 als niedrigste Reichert-Meissl'sche Zahl für reine Käse an und Zahlen unter 15 als für Margarinekäse beweisend. Bei Zahlen zwischen 15 und 18 sind die Käse einer Fälschung verdächtig.

Die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Leffmann und Beam (Vierteljahresschr. Nahrungs- u. Genussmittel 1891, **6**, 220) bedeutet einen grossen Fortschritt in der Butter-Analyse.

Refraktometerzahlen. Die Zahlen liegen für beide Käsearten nur wenig auseinander. Ein Margarinekäse zeigte bei 35° C. die Refraktion 48,2, während ein echter Käse 47,6 zeigte. Die Refraktometerzahl giebt gute Anhaltepunkte für die Beurtheilung, wenn man sie zusammen mit dem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren ermittelt, jedoch giebt sie auch für sich allein in vielen Fällen Aufschluss über eine Verfälschung, wenngleich sie mit der Reifung des Käses abzunehmen pflegt. Die Abwesenheit von Margarine kann als erwiesen angesehen werden, wenn die Refraktometerzahl bei 35° C. unter 47,5 liegt, während Zahlen über 48 bei 35° C. für das Vorhandensein von Margarine in dem Käse beweisend sind. Bei Refraktometerzahlen zwischen 47,5 und 48 sind die betr. Proben einer Verfälschung mit Margarine verdächtig.

Procentiger Fettgehalt der Käse. Die Bestimmung desselben ist von grosser Bedeutung, da man aus dem Fettgehalte schliessen kann, wie weit der noch

[illegible]

[illegible] Margarinekäse. [illegible] Untersuchung von 4 ver[illegible] Margarinekäse [illegible] Ergebnisse:

[illegible]	Wasser	Fett	Kasein und Milchzucker	Asche	Chlornatrium	Stickstoff
[illegible]	[illegible]	7.257	47.463	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	47.157	[illegible]	4.635	[illegible]
[illegible]	15.170	11.750	[illegible]	[illegible]	3.552	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2.554	[illegible]

G. Paris.

[illegible]: Die Fabrikation kondensirter Milch. — M[illegible]-Ztg. 1900. **29**, 132—134.

[illegible]: Ueber Bakterien in der Butter und einigen anderen Milchprodukten. Berl. klin. Wochenschr. 1899, **36**, No. 48.

Zusammensetzung dänischer Käse. — Mälkeritid. 1900, No. 9: Molkerei-Ztg. Berlin 1900. **10**, 124.

Patente.

Carl Jung, Adolf Brecher und **Adolf Kittel** in Wien: Verfahren zur Herstellung eines für Jungvieh geeigneten, einen Ersatz für Vollmilch bezweckenden Futtermittels aus Kleie und Magermilch. D.R.P. 108 965 vom 6. 12. 98. — Patentbl. 1900, **21**, 608.

Die Erfindung besteht darin, dass zunächst Kleie von beliebigen Getreidesorten in der frischen, süssen Milch gut aufgerührt wird, um die in der Kleie enthaltenen Nährstoffe, namentlich die Kohlenhydrate, soweit dieselben in Wasser löslich sind, in Lösung zu bringen. Die gelösten Kohlenhydrate vermengen sich mit den in der Magermilch enthaltenen Nährstoffen, insbesondere mit dem Kasein. Der so erhaltene Brei wird dann in einer Presse oder Centrifuge von den Faserstoffen befreit und der abfliessende Nährstoffextrakt im Vakuum eingedampft, scharf getrocknet und gemahlen. Das so erhaltene Mehl kann entweder für sich oder im Gemisch mit anderen Futtermitteln verwendet werden. *A. Oelker.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Sachsen-Weimar. Bekanntmachung: Das chemische Laboratorium der Universität Jena ist den staatlichen Anstalten gleichgestellt worden, an denen die nach § 16 Abs. 1, Ziffer 4 und Abs. 4 der Prüfungsvorschriften für Nahrungsmittelchemiker vorgeschriebene $1\frac{1}{2}$-jährige praktische Thätigkeit in der technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln zurückgelegt werden kann.

Butter, Speisefette und Oele.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urtheil des Reichsgerichts, betr. verfälschtes Schweineschmalz. Vom 30. Januar 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh Beil 1900, **5**, 46* 47*.

Die Verfälschung des Schweineschmalzes sei nicht nur darin erblickt, dass demselb billigere Pflanzenfette, sondern auch darin, dass Talg und Talgstearin beigemischt se

Bedeutungslos sei, dass das Gutachten nur von einem an Gewissheit grenzenden Beweise spreche, denn der Richter habe sich ein selbstständiges Urtheil zu bilden und könne als Stütze für dasselbe unbedenklich auch die von den Zeugen bekundeten Vorgänge bei der Fabrikation des verkauften Schweineschmalzes heranziehen. Ohne Grund werde ferner bemängelt, dass bei dem einen Angeklagten Thäterschaft, bei dem anderen Beihülfe zur Thäterschaft angenommen, während nur nachgewiesen sei, dass auf ihre Anordnung und Anweisung die Zusätze von Oel und Talg erfolgt seien. Thäter sei nicht blos derjenige, der die äussere Handlung des Delikts mit dem zu demselben erforderlichen Dolus unmittelbar selbst vornehme, sondern auch der, welcher sie mittelbar durch einen anderen, welcher ohne jenen Dolus handele, ausführen lasse.

Urtheil des Reichsgerichts, betr. gefärbten Speisetalg, vom 3. Juni 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **5**, 38*—39*.

Der Vorderrichter hatte als erwiesen angenommen, dass der Angeklagte gefärbten Speisetalg unter der Bezeichnung „raffinirtes Rinderfett" in Rollenform*) erzeugt und in den Handel gebracht hat, dass dieses sogenannte Rollenfett, abgesehen von einem unschädlichen Farbzusatz ein reines Naturprodukt, Rinderfett, und keine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung war. Im Hinblick auf die Behauptung des Staatsanwalts, dass dieser letztere Begriff im Sinne des § 1 Abs. 2 des Margarinegesetzes verkannt sei, führte das Reichsgericht aus, dass jede menschliche Thätigkeit, durch welche ein Naturerzeugniss zur wirthschaftlichen Verwendung erst geeignet gemacht oder ihm eine Verwendungsfähigkeit verschafft werde, die ihm als Rohprodukt nicht zukomme, Zubereitung sei, daher gehörten sowohl Butter und Butterschmalz, wie Margarine zu den Zubereitungen im Sinne des Gesetzes, aber auch das Rollenfett im Gegensatze zu dem Rohprodukte Rindstalg. Auch das Raffiniren, das Pressen und die Beobachtung bestimmter Temperaturgrade beim Erkalten des Rollenfettes seien Zubereitung, so dass die Ansicht der Strafkammer, in letzterem liege ein reines Naturprodukt vor, nur im Sinne des Gegensatzes zu einer Verfälschung, nicht aber im Sinne des Gegensatzes zum Begriffe einer Zubereitung richtig sei. Es komme also darauf an, ob das Rollenfett dem Butterschmalz ähnlich sei. Der Begriff der Aehnlichkeit sei überaus unbestimmt. Im gewöhnlichen Sprachgebrauch bezeichne man damit die Uebereinstimmung mehrerer Merkmale, allenfalls mit Beisätzen wie „sich der Gleichheit nähernd". Es bestehe kein Grund für die Annahme, die Sprache des Gesetzes habe sich von diesem Sprachgebrauche entfernen wollen, vielmehr sei eine sich so sehr der völligen Gleichheit aller Merkmale nähernde Uebereinstimmung der Margarine mit der Butter, dass sie nur mittelst schwieriger chemischer Untersuchung unterschieden werden könnten, als nicht seltener Grad der Aehnlichkeit beider Stoffe bezeichnet worden. Das sei nun freilich nur die oberste Grenze nach der Seite der Gleichheit; bis zur untersten, wo die Aehnlichkeit aufhöre und die Unähnlichkeit anfange, sei ein weiter Spielraum; diese Grenze selbst aber sei fliessend und schlechthin unbestimmbar. Denn selbst eine Abgleichung zwischen der Zahl der übereinstimmenden und nicht übereinstimmenden Merkmale allein führe nicht zum Ziele, da auch die innere Bedeutsamkeit der einzelnen Merkmale zu beachten sei und diese ein der arithmetischen Abgleichung entgegengesetztes Ergebniss haben könne. Daraus ergebe sich, dass die Feststellung der Aehnlichkeit nicht nur die Aeusserlichkeit, sondern auch die innere Beschaffenheit berücksichtigen müsse und auf deren Vergleichung beruhe, somit Sache der Beweisprüfung und wegen dieser thatsächlichen Natur der Revision entzogen sei.

Bayern. Urtheil des Oberlandesgerichts München, betr. Palmin, vom 1. Juli 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **5**, 32*—33*.

Die Vorinstanzen hätten festgestellt, dass unter dem Namen „Palmin" ein dem Schweineschmalz ähnliches, unverfälschtes Pflanzenfett in den Verkehr gebracht werde. Die

*) Jedenfalls ist hier und im Folgenden Rollenform und Rollenfett gemeint, obwohl unsere Quelle deutlich Stollenform und Stollenfett angiebt. — Redaktion.

Anwendung des § 1 Abs. 4 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 bezw. des § 18 auf dasselbe sei daher zweifellos geboten, wenn nicht die in Abs. 4 vorgesehene Ausnahme vorliege, was allerdings der Fall sei. Die Ursprungsbezeichnung, welche an die Stelle der im § 2 des Gesetzes bestimmten Inschriften trete, habe auch nur den Zweck, den Konsumenten darauf aufmerksam zu machen, dass ihm statt eines Naturfettes ein Ersatzmittel angeboten werde. Da aber dem Gesetzgeber die Nachtheile, welche aus dem Vertriebe der unverfälschten Fette entstehen könnten, erheblich geringer erschienen seien als die aus dem Handel mit den übrigen Ersatzmitteln entspringenden, so dürften bezüglich der Beschränkung des Fabrikanten oder Verkäufers durch das Mittel der Ursprungsbezeichnung, d. h. bezüglich des Inhalts dieser Bezeichnung, jedenfalls keine strengeren Anforderungen gestellt werden, als das Gesetz selbst bei der Auswahl solcher Bezeichnungen, z. B. des Wortes „Margarine“, zur Richtschnur genommen habe. Es sei also vor allem nicht nöthig, dass die Ursprungsbezeichnung allgemein verständlich sei; geboten sei sodann nicht eine generelle Bezeichnung der Waare als Fett und ebenso wenig ein Hinweis auf die Art der Fabrikation, z. B. raffinirtes Fett, denn diese habe mit dem Ursprung der Waare nichts gemein. Eine umständliche Darstellung der Herkunft des Fettes aber sei um so weniger erfordert, als dasselbe dadurch, dass es überhaupt eine Bezeichnung trage, von den Naturfetten, die eine solche nicht nöthig hätten, und von den übrigen Ersatzmitteln, die eine andere im Gesetz angeordnete Bezeichnung führen müssten, für jeden Kunden erkennbar sich unterscheide. Wenn sonach, wie beim Worte „Palmin“, die Ursprungsbezeichnung das Naturprodukt, im vorliegenden Falle die Palme, zutreffend, wenn auch in knapper Form wiedergebe oder doch so stark an den Namen der Pflanze anklinge, dass der Interessent unwillkürlich diese selbst in seinen Gedankengang aufnehme, so könne die gewählte Bezeichnung um so weniger als unzureichend erklärt werden, als sie nicht blos eine bestimmte Pflanzenart in einer dem nur einigermaassen unterrichteten Käufer leicht erkennbaren Weise und den Ursprung des Fettes richtig bezeichne, sondern dies auch mittelst einer Wortbildung thue, die jetzt im geschäftlichen Leben häufig Anwendung finde und zugleich die Unterscheidung gegenüber ähnlichen Produkten anderer Fabrikanten ermögliche.

Hamburg. Rechtsprechung, Urtheil des Oberlandesgerichts, betr. Margarine, vom 15. Dezember 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh.-A. Beil. 1900, **5**, 33*.

Mit der Feststellung, dass der Angeklagte in seinem Laden den Verkauf von Butter und Margarine in zwei durch eine Scheidewand räumlich von einander gesonderten Geschäftsstellen betreibe, sei die Anwendbarkeit der Strafvorschrift des Gesetzes vom 15. Juni 1897 ausgeschlossen. Letzteres verlange nur, dass die Räume, in denen Butter und Margarine feilgehalten würden, von einander gesondert seien, nirgends spreche es aber aus, dass unter dem von dem anderen abzusondernden Raume eine nach allen Seiten, insbesondere auch nach oben festumschlossene Betriebsstätte verstanden werden solle. Es schliesse auch den Marktverkehr mit Margarine nicht aus. Immer werde es Sache der thatsächlichen Würdigung im Einzelfalle sein, ob die Trennung der Betriebsstätten derartig durchgeführt sei, dass gesonderte Räume vorlägen. Ein Merkmal dafür, wie hoch die Scheidewände, und dass sie so beschaffen sein sollten, um Durchstechereien über dieselben unbedingt auszuschliessen, sei im Gesetz nicht angedeutet.

Urtheil des Oberlandesgerichts vom 29. Juni 1899, betr. Margarine. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, **5**, 33*—34*.

Die Annahme des Landgerichts, dass die beiden Ladenabtheilungen, in deren einer die Butter, und in deren anderer die Margarine aufbewahrt, verpackt und feilgehalten werde, im Sinne des § 4 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 genügend von einander getrennt seien, werde von der Revision angefochten, weil der Laden des Angeklagten für das kaufende Publikum nur einen einzigen ungetrennten Raum besitze. Diese Auffassung der Revision treffe nicht zu, denn für das Feilhalten komme allein die Thätigkeit des Verkäufers in Betracht. Das Feilhalten beschränke sich begriffsmässig auf den Raum, in dem sich die feilgehaltene Waare befinde. Warum auch die Käufer der beiden Waaren von einander getrennt werden sollten, sei nicht abzusehen.

Urtheil des Oberlandesgerichts, betr. Margarine, vom 13. Juli 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 34*.

Der Angeklagte hatte im Schaufenster 2 bis 3 Pfund Margarine auf einem nicht gemäss § 2 Abs. 1 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 bezeichneten Teller ausgelegt und zur Vertheidigung eingewandt, er habe die erwähnte Margarine nicht verkaufen wollen, sondern würde sie, weil durch das Ausliegen minderwerthig geworden, zu seinem Privatgebrauch verwandt oder zur Seifenfabrikation abgegeben haben. Das Oberlandesgericht verneinte das Vorliegen eines Feilhaltens. Zu diesem gehöre nothwendig das Merkmal der Absicht des Verkaufs als subjektives Moment. Es genüge nicht, dass eine Behandlung der Waare vorliege, wodurch der Anschein erweckt werde, als ob die Waare dem Publikum als Verkaufsobjekt angeboten würde. Aus einer solchen Sachlage könne zwar auf das Vorliegen der Absicht des Verkaufs geschlossen werden, jedoch könne das Gericht das darin liegende Indiz für die Verkaufsabsicht auch für nicht genügend erachten. *A. Würzburg.*

Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Tagesordnung der 19. Jahresversammlung am 24. und 25. September zu Bamberg.

Sonntag, den 23. September, Abends 8 Uhr: Begrüssung der Theilnehmer im kleinen Saale des Hôtels Bamberger Hof.

Montag, den 24. September: Erste Sitzung im Hörsaale des Kgl. Lyceums, Beginn Vormittags 9 Uhr. Geschäftliche Mittheilungen.

Vorträge: 1. L. Heim-Erlangen: Ueber die Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelkontrolle. 2. R. Sendtner-München: Die weitere Entwickelung des Margarine-Gesetzes im Verkehre im Hinblick auf unsere vorjährigen Beratungen. 3. Frau Lydia Rabinowitsch-Kempner-Berlin: Ueber Tuberkelbacillen in Butter und Kunstbutter. 4. E. Prior-Nürnberg: Ueber den Abbau des Stärkemoleküls. 5. L. Grünhut-Wiesbaden: Ueber Safranfälschungen. 6. C. A. Neufeld-München: a) Zur Handhabung des Gesetzes betr. den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juni 1898. b) Demonstration eines Apparates zur Extraktion von Flüssigkeiten.

$11\frac{1}{2}$ bis $12\frac{1}{2}$: Frühstückspause im Bamberger Hof.

Nachmittags $2\frac{1}{2}$ Uhr: Gemeinsames Mittagessen im Bamberger Hof.

Abends 7 Uhr: Besichtigung der Sternwarte, hierauf gesellige Unterhaltung im Schiesshause.

Dienstag, den 25. September: Frühspaziergang in die Mainanlagen; Besichtigung des Naturalienkabinetts und der Bibliothek.

Vormittags 9 Uhr: Zweite Sitzung im Hörsaale des Kgl. Lyceums. Geschäftliche Mittheilungen.

Vorträge: 1. A. Hasterlik-München: Reiseeindrücke von der Pariser Weltausstellung. 2. Molkereidirektor Weidenmann: Ueber Kefirbereitung. 3. Direktor Rohn-Buch: Ueber Spiritus. 4. A. Hilger-München: a) Besteht die wissenschaftliche Berechtigung, eine Grenzzahl für Extrakt bei Süd- und Süssweinen festzusetzen? b) Ueber quantitative Bestimmung der Aepfelsäure im Wein. 5. C. Mai-München: Wann ist eine Fleischwaare als verdorben zu erachten? 6. R. Emmerich-München: Ueber Fleischkonservirung. 7. L. Medicus-Würzburg: Ueber die Bestimmung ätherischer Oele in Gewürzen.

Mittags 12 Uhr: Gemeinschaftlicher Frühschoppen im Weinrestaurant Messerschmidt.

Nachmittags $2\frac{1}{2}$ Uhr: Spaziergang auf die Altenburg, Villa Remeis und Michelsberg, Besichtigung der Sammlungen und der Gemäldegallerie.

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht über die Thätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1899. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Dr. **H. Kreis,** Kantons-Chemiker.

Das Laboratorium erledigte im Berichtsjahre 5469 Untersuchungen, wovon 4251 von Behörden und 1218 von Privaten veranlasst waren, und von denen 411 = 7,5 % zu Beanstandung Anlass gaben. Es wurden u. A. untersucht: 19 Bier (2 beanstandet), 5 Brot (1), 388 Butter (45), 13 Kakao und Chokolade (6), 255 Essig (63), 64 Fleisch- und Wurstwaaren (5), 34 Gemüse- und Obstkonserven (17), 162 Gewürze (4), 52 Honig (7), 20 Kaffee (4), 55 Kochgeschirre, 41 Mehl, 2712 Milch (95), 204 Speisefette (11), 75 Speiseöle (7), 15 Spirituosen (2), 285 Wasser, 493 Wein (111), 59 Zuckerwaaren (20).

Butter und Speisefette: In 25 Fällen wurde Margarine als Butter verkauft, einmal wurde Mischbutter aus ungefähr gleichen Theilen Butter und Margarine getroffen; zehnmal wurden Wassergehalte von 20—53 % festgestellt.

Gemische aus Rindsfett und Baumwollsamenöl wurden viermal als Schweinefett verkauft: ein Schweinefett enthielt 7 % Wasser. Von Olivenölen waren solche mit Säuregraden bis 16° im Handel, die trotzdem keine Anzeichen des Verdorbenseins aufwiesen; die beobachteten Verfälschungen bestanden in Zusätzen von Erdnuss-, Cotton- und Sesamöl. Ein als Yaghpambouk bezeichnetes Oel enthielt reichlich Baumwollsamenöl.

Essig: Es wurden mehrfach Weinessige beobachtet, die noch 4—5 % Alkohol enthielten.

Konserven: Die meisten Obstkonserven waren mit Theerfarben gefärbt; die Konfitüren aus 3 Fabriken enthielten Salicylsäure; schweflige Säure, von der Verwendung amerikanischer Glykose herrührend, fand sich in den Erzeugnissen von 4 Fabriken in Mengen bis 100 mg im Kilogramm.

Gewürze: Ein Zimmtpulver bestand fast nur aus Abfall.

Honig: Zwei Naturhonige enthielten 27 und 35 % Wasser; zwei Kunsthonige enthielten schweflige Säure.

Zuckerwaaren: Amerikanischer Stärkezuckersyrup enthielt bis 1570 mg schweflige Säure im Kilogramm. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums in Bern im Jahre 1899. Von **Dr. F. Schaffer,** Kantons-Chemiker. Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direktion des Innern.

Es wurden 1408 Untersuchungen ausgeführt, von denen 431 = 30,7 % zu Beanstandungen Veranlassung gaben.

Es wurden u. A. untersucht: 9 Bier (2 beanstandet), 2 Branntwein, 20 Brot und Teigwaaren (4), 25 Butter (7), 102 Kognak (49), 8 Drusenbranntwein (5), 11 Essig (1), 25 Fleischwaaren (14), 5 Honig (1), 9 Kaffee und Kaffeesurrogate (2), 9 Kakao und Chokolade (2), 23 Käse (2), 12 Kirschwasser (4), 236 Milch (86), 12 Obstkonserven (2), 17 Rum (4), 12 Safran (2), 55 Speisefette und -öle (16), 11 Thee (8), 2 Tabak (1), 176 Wasser (32), 395 Wein (141), 5 Zimmt (2), 10 Zuckerwaaren (3), 123 Gebrauchsgegenstände (19), 8 Geheimmittel (4).

Milch: 2 Proben Kindermilch enthielten Kolostrum.

Butter: Das Unterschieben von Margarine für Butter wurde öfters, Verfälschungen der Butter mit Margarine dagegen nur vereinzelt beobachtet. Versuche mit Butter aus pasteuritirtem Rahm ergaben, dass solche Butter haltbarer ist, als die gewöhnliche.

Fleischwaaren: Die Konservirung mit Borsäurepräparaten scheint im Zunehmen begriffen zu sein, ebenso die künstliche Färbung von Würsten.

Thee: Es wurden wiederholt Proben beobachtet, die Klümpchen aus zusammengeklebten Theestaub, Sand und Blattstielen enthielten. *C. Mai.*

Schluss der Redaktion am 2. September 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. Oktober. Heft 10.

Die Bestimmung des Vanillins neben Piperonal.

Von

Jos. Hanuš, Assistent.

Mittheilung aus dem chemischen Institute der böhmischen technischen Hochschule in Prag.

In seiner Studie über die Vanille führt W. Busse[1]) an, dass einige Arten der Vanillepflanzen neben Vanillin noch Piperonal enthalten, welches jedoch, da es an einem Verfahren fehlt, das eine getrennte Bestimmung beider Aldehyde ermöglichen würde, stets zugleich mit dem Vanillin oder nur annähernd bestimmt wird. Es würde also ein Verfahren, welches eine Bestimmung des Vanillins allein gestatten würde, sehr willkommen sein, da sich beide Aldehyde physiologisch doch etwas verschieden verhalten.

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit den Strukturformeln

des Vanillins (Benzolring mit COH, OH, OCH_3) und des Piperonals (Benzolring mit COH, $O—CH_2—O$)

zu, so bemerken wir, dass der Unterschied zwischen beiden Aldehyden darin besteht, dass das Vanillin eine freie Hydroxylgruppe besitzt, die andere aber in Form des Methoxyls enthält, während im Piperonal keine der Hydroxylgruppen frei ist, sondern beide durch eine gemeinsame Methylengruppe verbunden sind. Da sich beide Verbindungen als Aldehyde gegen Hydrazine in analoger Weise verhalten und die erhaltenen Hydrazone sich durch ihre Löslichkeit bezw. Unlöslichkeit nicht besonders unterscheiden, wurden vor Allem die oben genannten Konstitutionsunterschiede in Erwägung gezogen, und untersucht, ob nicht etwa durch eine Reaktion, welche durch freie Hydroxylgruppen bedingt ist, eine quantitative Methode zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal gegeben wäre, bei welcher die Gegenwart des letzteren nicht hinderlich wäre.

Von den Reaktionen, welche auf einer Hydroxylgruppe beruhen, wurden die Farbenreaktion mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, mit Schwefelsäure und Eisessig, sodann die Farbenreaktion, welche auf der Verbindung des p-Nitrodiazobenzolchlorides mit Vanillin in einer alkalischen Lösung beruht,

[1]) Arbeiten Kais. Gesundheitsamtes 1898, **14**, 1—113.

endlich die so oft schon beschriebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid studirt, ob sich nicht etwa eine von ihnen zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanillins eignen würde.

Die wässerige Lösung des Vanillins färbt sich, mit einer neutralen oder sauren Lösung des salpetersauren Quecksilberoxydul gekocht, roth. Die Koncentration der Vanillinlösung hat indessen keinen bedeutenden Einfluss auf die Intensität der Färbung, oder mit anderen Worten, die Färbungsintensität steht nicht in einem direkten Verhältnisse zur Menge des Vanillins. Piperonal giebt diese Reaktion überhaupt nicht, mag man die Lösung noch so lange kochen. Wird eine koncentrirtere Vanillinlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul im Kochen erhalten, so scheidet sich eine schleimige, durchsichtige Masse ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht näher untersucht worden. Zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanillins eignet sich diese Reaktion aus den oben angeführten Gründen nicht und dies um so weniger, als beim Kochen ein Theil des Vanillins sich verflüchtigt.

Vermischt man eine wässerige Vanillinlösung mit dem gleichen Volumen konc. Schwefelsäure und dem halben Volumen Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit rothviolett; eine Piperonallösung nimmt unter den gleichen Verhältnissen eine grüne Färbung an. Beobachten wir die Färbung, welche durch das Vanillin verursacht wird, in planparallelen Gefässen vor dem Spektroskop, so erscheint ein Absorptionsspektrum, welches von zwei orangegelben Streifen zwischen den Linien C und D gebildet wird. Das Absorptionsspektrum der Färbung des Piperonals weist nur einen Streifen zwischen denselben Linien. Zur kolorimetrischen Bestimmung eignet sich diese Reaktion wegen der Verschiedenheit der Färbung beider Lösungen und des unbestimmten Farbentones wegen nicht. Auch die spektroskopische Bestimmung des Piperonals neben Vanillin führt nicht zum Ziele.

Die kirschrothe Färbung, welche auftritt, wenn man p-Nitrodiazobenzolchlorid mit Vanillin in alkalischer Lösung vereinigt, lieferte bei den kolorimetrischen Versuchen ebenfalls nur unverlässliche Ergebnisse. Durch Ansäuern der karminrothen Lösung schied sich in Flocken ein braunrother Farbstoff, welcher durch die Verbindung entstanden ist, ab, der durch den geringsten Alkaliüberschuss wieder mit karminrother Färbung in Lösung ging; es hat also dieser Farbstoff die Eigenschaften eines Indikators. Die alkalische Lösung des Piperonals giebt mit p-Nitrodiazobenzolchlorid keine Färbung und auch durch Ansäuern fällt aus der Lösung kein Farbstoff. Wenn die Entstehung und die Ausscheidung des Farbstoffes bei Vanillin quantitativ verlaufen würde, liesse sie sich zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal anwenden. Es wurden deshalb in dieser Richtung Versuche angestellt, deren Ergebnisse ich später anführen werde.

Die Reaktion mit Eisenoxydsalzen hat zur kolorimetrischen Bestimmung schon Franz Moerck[1]) angewandt.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1892, **16**, Rep. 14.

Lässt man die wässerige Lösung des Vanillins mit einer neutralen oder sauren Lösung des Eisenchlorids stehen, so scheiden sich im Verlaufe von einer Stunde feine graue Nadeln aus; durch Erwärmen wird die Ausscheidung schon nach wenigen Minuten und in grösserem Maasse hervorgerufen. Die Ausscheidung lässt sich ohne Verlust durch Filtration von der Flüssigkeit trennen und durch Auswaschen vollkommen reinigen.

Eine Lösung von Piperonal giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und es findet auch nach langer Zeit in der Kälte wie in der Wärme keine Ausscheidung statt; die Lösung bleibt vollkommen klar. Dieses verschiedene Verhalten des Vanillins und Piperonals liesse sich auch zur quantitativen Trennung beider Aldehyde verwenden.

Die durch Einwirkung von Eisenchlorid entstandene und aus der Lösung ausgeschiedene Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser und in Essigsäure, wenig löslich in Salzsäure; Salpetersäure oxydirt sie unter gleichzeitiger Lösung. In konc. Schwefelsäure ist die Verbindung löslich, scheidet sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Sowohl in Natron- als auch Kalilauge löst sie sich und scheidet sich beim Verdampfen in Nadeln aus, welche unter dem Mikroskope eine charakteristische, sehr auffallende Kuppenform zeigen. Durch Säuren scheidet sich aus den alkalischen Lösungen die ursprüngliche Verbindung aus. Lösungen der alkalischen Salze dieser Substanz geben mit Silbernitrat eine gelbe Fällung, welche durch Kochen schwarz wird; Quecksilbersalze scheiden einen weissen Niederschlag aus, welcher beim Kochen unverändert bleibt; Eisensalze fällen eine gelbe Verbindung; Baryumsalze geben einen weissen flockigen Niederschlag, welcher in der Wärme löslich ist und beim Erkalten sich wieder in krystallinischer Form ausscheidet. Die ursprüngliche Verbindung zeichnet sich durch grosse Unlöslichkeit aus; in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Essigsäureäthylester ist sie unlöslich, in heissem Aceton, Benzol, Xylol, Cumol ist sie etwas löslich. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da sich die Verbindung bei höherer Temperatur zersetzt. Ihre weiteren Eigenschaften, besonders aber ihre Identität mit Dehydrodivanillin, welches F. Tiemann[1]) durch Kochen einer Vanillin-Lösung mit Eisenchlorid erhielt, und mit der Oxydationssubstanz, welche, wie ich weiter unten zeigen werde, bei der Kondensation mit Platinchlorid entseht, beabsichtige ich in einer späteren Arbeit nachzuweisen; in dieser will ich mich nur auf die quantitativen Methoden, welche sich zur Vanillinbestimmung eignen, beschränken.

In Berücksichtigung dieser Unlöslichkeit des Kondensationsproduktes, sowie dessen Beständigkeit bei Temperaturen von 100 bis 200° C. wurden Versuche zwecks seiner Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Vanillins angestellt. Da man aber schon voraus sagen konnte, dass die Kondensation rein quantitativ nicht verlaufen würde, mussten folgende Faktoren berücksichtigt werden: die Verdünnung, die Menge des Eisenchlorids und des Vanillins, die

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1885, 18, 3493.

Temperatur, die Zeit, während welcher der bestimmte Temperaturgrad eingehalten wurde, und die Anwesenheit der Salzsäure, um kennen zu lernen, unter welchen Bedingungen die Menge des ausgeschiedenen Kondensationsproduktes am gleichmässigsten ist.

Zu dem Ziele wurde eine 0,4 %-ige Vanillinlösung bereitet. Der Einfluss der Verdünnung wurde immer bei gleicher Menge des Vanillins studirt: 25 ccm = 0,1 g Vanillin wurden mit 1 g Eisenchlorid versetzt und die Lösung dann mit einem bestimmten Volumen Wasser verdünnt, worauf eine Stunde lang bei einer Temperatur von 50° C. stehen gelassen wurde. In dieser Zeit schied sich ein braungelber Niederschlag ab, der nach dem Erkalten in einem getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, bis sich keine Reaktion auf Eisen zeigte, dann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen wurde.

Bei dem ersten Versuche wurde für 25 ccm = 0,1 g Vanillin mit 1 g Eisenchlorid 0,0535 g des Ausscheidungsproduktes gefunden, bei dem zweiten für 35 ccm der Lösung mit derselben Menge des Vanillins und Eisenchlorids 0,050 g, für 50 ccm 0,0472 g; es nimmt also die Menge des ausgeschiedenen Produktes mit der Verdünnung ab.

Eine steigende Menge von Eisenchlorid liefert bis zu dem Verhältnisse 1 Mol. Eisenchlorid auf 1 Mol. Vanillin bei gleicher Menge des Lösungsmittels stets steigende Ergebnisse; oberhalb dieses Verhältnisses findet man auf dieselbe Menge Vanillin immer dieselbe Menge des ausgeschiedenen Produktes, es reicht also zur Ausscheidung das molekulare Verhältniss beider Stoffe 1 : 1 aus.

Mit der steigenden Menge des Vanillins bei gleicher Verdünnung und gleichem molekularen Verhältnisse der Agentien nimmt die Menge des Produktes ebenfalls zu; bei zu geringen Mengen des Vanillins trübt sich die Flüssigkeit nur ein wenig. Das Ansteigen der Menge des Ausscheidungsproduktes ist indessen nicht gerade regelmässig und die Abweichungen sind in erster Reihe durch die Kondensationstemperatur und die Zeit bedingt. Bei einer Temperatur von 50 bis 60° ist das Produkt fast ganz rein und hinterlässt beim Verbrennen nur eine ganz unbedeutende Menge Asche; wird aber die Kondensation des Vanillins bei höherer Temperatur ausgeführt, so findet man zwar eine viel grössere Menge des ausgeschiedenen Produktes, aber dieses hinterlässt beim Verbrennen einen mehr oder weniger bedeutenden mineralischen Rest von Eisenoxyd. Bei jenen höheren Temperaturen scheidet sich auch Eisenhydroxyd aus, welches das Gewicht des Kondensationsproduktes erhöht. Die Ergebnisse, welche wir erhalten, wenn wir die Menge des mitausgeschiedenen Eisenhydroxyd durch Verbrennen bestimmen und in Rechnung ziehen, sind aber gleichfalls nicht sehr übereinstimmend. Dauert das Erwärmen des Gemisches längere Zeit, so ist die Menge des mitausgeschiedenen Eisenhydroxydes bedeutend grösser; um dieses Ausscheiden des Eisenhydrates zu verhindern, wurden später immer 5 ccm konc. Salzsäure hinzugefügt. Das so erhaltene Produkt war nun zwar frei von Eisenhydrat, aber die Ergebnisse wiesen nur eine sehr schlechte Uebereinstimmung

auf. Bei Anwendung einer grösseren Menge Salzsäure nahm die Menge des ausgeschiedenen Produktes ab, auch wenn dasselbe mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurde, gelangte man zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da sich das Ausscheidungsprodukt in Salzsäure ein wenig löst.

Die Menge des ausgeschiedenen Produktes ist also mit allen oben angeführten Bedingungen veränderlich und ausserdem ist dasselbe mit Eisenhydrat verunreinigt. Tragen wir die Ergebnisse in ein Koordinatensystem ein, erhalten wir eine unregelmässige, vielfach gebrochene Linie, aus der die Nichtanwendbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung des Vanillins klar hervortritt.

Das Eisenchlorid reducirt sich im Verlaufe der Kondensation zu Eisenchlorür, aus dessen Lösung sich eben das Hydrat abscheidet, da die gleichzeitig entstandene Menge Salzsäure nicht zu seiner Lösung hinreicht. In Berücksichtigung dessen lässt sich die Kondensation als ein Oxydationsvorgang der Phenole mit Eisenchlorid auffassen, wo zwei Moleküle des Phenols durch Oxydation Wasserstoff verlieren, welcher mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet[1]).

Auf Grund dieser Erklärung lässt sich voraussetzen, dass auch andere Chloride, welche in eine niedrigere Oxydationsstufe übergehen können, dieselbe Reaktion werden hervorbringen können und dass man möglicher Weise zu einem Kondensationsprodukte gelangen könnte, welches frei von mineralischen Stoffen sein würde. Es wurde nun wirklich gefunden, dass auch Manganchlorid eine Kondensation des Vanillins herbeiführt, Zinnchlorid indessen wirkungslos ist.

Sehr interessant ist besonders die Kondensation mit Platinchlorwasserstoffsäure, durch welche dasselbe Produkt wie mit Eisenchlorid entsteht, welches indessen frei von mineralischen Stoffen ist. Es bildet lange, glänzende Nadeln von lichtgrauer bis graubrauner Farbe, welche sich in Form von strauchförmigen Aggregaten in der Kälte nach längerer Zeit, in der Wärme im Verlaufe von wenigen Minuten abscheiden. Nach dem Verbrennen hinterlässt er, falls gut ausgewaschen worden war, keinen mineralischen Aschenrest.

Aus der Piperonallösung scheidet sich weder in der Kälte, noch in der Wärme eine unlösliche Substanz aus. Bei der Beurtheilung der Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Bestimmung des Vanillins wurde die Verdünnung, die Menge des Platinchlorids und Vanillins, die Temperatur und die Dauer der Erwärmung berücksichtigt. Bei den Versuchen gelangte ich zu regelmässig übereinstimmenden Ergebnissen, so dass — wie weiter bewiesen wird — sich dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Vanillins verwenden lässt. Da diese Reaktion weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung verläuft, wurde mit wässerigen Lösungen beider Aldehyde gearbeitet. Das angewandte Vanillin war völlig rein und von gleichen Eigenschaften wie ich sie in meiner vorigen Arbeit[2]) angeführt habe; ebenso war das Piperonal von

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, III. Aufl., 1896, **2**, 647.
[2]) Diese Zeitschrift 1900, **3**, 531.

vollkommener Reinheit. Vom Vanillin wurden immer frische Lösungen angewendet, da sich dasselbe in wässeriger Lösung stets etwas zu Vanillinsäure oxydirt.

Der Einfluss der Verdünnung wurde in gleicher Weise, wie früher angeführt worden ist, studirt, indem stets die gleiche Menge Vanillin und Platinchlorwasserstoffsäure (zu Vanillin im Verhältnisse wie 3 : 1) angewendet wurde. Die Vanillinlösung war 0,4%-ig, die Platinchloridlösung 10%-ig. Zu einer abgemessenen Menge Vanillinlösung wurde die nöthige Menge Platinchlorwasserstoffsäure hinzugefügt und dann die Lösung im Trockenschranke bei der Temperatur von 70 bis 80° C. eine Stunde lang erhalten. Im Verlaufe einer Viertelstunde begannen sich feine Nadeln auszuscheiden, welche sich dann zu krystallinischen Flocken vereinigten und zu Boden sanken. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Produkt in einen getrockneten und gewogenen Gooch'schen Tiegel abfiltrirt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Reaktion auf Salzsäure nicht mehr erschien, bei 100° im Lufttrockenschranke getrocknet und gewogen[1]).

Bei dem ersten Versuche für die Verdünnung von 50 ccm, in welchen 15 ccm Vanillinlösung = 0,06 g Vanillin und 5 ccm Platinchlorwasserstoffsäure enthalten waren, wurde an Kondensationsprodukt gefunden:

a) 0,0430 g b) 0,0426 g.

Bei dem zweiten Versuche für 100 ccm mit der gleichen Menge Vanillins und Platinchlorids wurden 0,0326 g an Kondensationsprodukt gefunden.

Es nimmt also die Menge der ausgeschiedenen Substanz mit der Verdünnung ab.

Bei der Bestimmung der Wirkungsweise des Platinchlorids wurde gefunden, dass eine grössere Menge von Platinchlorid als dem Molekularverhältnisse beider Verbindungen 2 : 1 entspricht, von keinem Einflusse ist. Ich wende der leichteren Auffüllung zu einem bestimmten Volumen wegen, mehr Platinchlorid, 5 bis 10 ccm an, da sich dasselbe ja vollkommen wieder regeneriren lässt. Es wurde für das Volumen von 50 ccm mit 0,06 g Vanillin und 5 ccm Platinchlorids im Mittel der beiden obigen Versuche 0,0428 g des Kondensationsproduktes, bei Anwendung von 10 ccm Platinchlorides 0,0432 g gewogen.

Eine Aenderung der Temperatur zwischen 60 bis 90° hat keinen Einfluss auf die Reinheit des ausgeschiedenen Produktes, ebenso erhält man stets die gleiche Menge des Niederschlages während verschiedener Zeitdauer der Kondensation bei einer bestimmten Temperatur; so reicht bei der Temperatur von 60 bis 90° die Zeit einer Stunde zur Ausscheidung gleicher und zugleich maximaler Mengen des Kondensationsproduktes aus. Bei einer Temperatur von 90 bis 100° genügt eine halbe Stunde zur Ausscheidung derselben maxi-

[1]) Das Filtrat, welches die Platinchlorwasserstoffsäure enthält, verdampft man behufs Wiedergewinnung des Platins zur Trockne, glüht, löst den Rest in Königswasser, verdampft dann wieder zur Trockne, worauf man, um die Salpetersäure zu entfernen, dreimal mit Chlorwasserstoffsäure und dann zur Entfernung dieser zweimal mit Wasser abdampft; den Rest löst man in Wasser, filtrirt und kann man ihn wieder zur Reaktion benutzen.

malen Menge, bei Temperaturen unter 60° erlangt man das bei 80° erreichbare Maximum durch noch so langes Stehenlassen nicht, bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich während eines Tages nur eine ganz geringe Menge Nadeln aus. Bei Temperaturen von 90 bis 100° geht die Ausscheidung sehr schnell vor sich, die Flüssigkeit bleibt aber trübe und das niedergeschlagene Kondensationsprodukt geht bei der Filtration durchs Filter. Als die angemessenste Temperatur hat sich die zwischen 70 bis 80° erwiesen; bei dieser scheidet sich das Kondensationsprodukt — falls die Menge des Vanillins nicht gar zu gering war und die Platinchlorwasserstoffsäure keine Salpetersäure enthielt — in schönen glänzenden Nadeln ab, welche in der völlig klaren Lösung schweben und bei der Filtration keinerlei Schwierigkeiten, welche dem Verfahren zum Nachtheile sein würden, bereiten.

Nachdem die Bedingungen, bei welchen sich gleiche maximale Mengen des Stoffes für bestimmte angewandte Vanillinmengen ausscheiden, kennen gelernt worden waren, ist zur Verfolgung des Ansteigens des Kondensationsproduktes für steigende Vanillinmengen geschritten worden. Da die Verdünnung, wie oben gefunden worden war, einen bedeutenden Einfluss hat, wurde anfangs mit 50 ccm Lösung gearbeitet, wobei bis zu 0,08 g Vanillin 5 ccm Platinchlorid und später über diese Menge hinaus 10 ccm Platinchlorid angewendet wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse für eine Verdünnung auf 50 ccm führe ich in der folgenden tabellarischen Uebersicht an:

Angewandte Menge des Vanillins g	Menge des ausgeschiedenen Produktes g	% des ausgeschiedenen Produktes auf Vanillin berechnet	%-ige Differenz der ausgeschiedenen Produkte
0,01	0,0007	7,00	—
0,02	0,0082	41,00	34,00
0,03	0,0155	51,66	30,66
0,04	0,0230	57,50	5,84
0,05	0,0335	67,00	9,50
0,06	0,0430	71,66	4,66
0,07	0,0525	75,00	3,34
0,08	0,0620	77,50	2,50
0,09	0,0715	79,44	1,94
0,10	0,0812	81,20	1,76
0,11	0,0910	82,73	1,53
0,12	0,1008	84,00	1,27
0,13	0,1105	85,00	1,00
0,14	0,1202	85,90	0,90
0,15	0,1298	86,53	0,63

Die Menge des ausgeschiedenen Produktes steigt, wie aus den Differenzen ersichtlich, von 0,04 g Vanillin sehr regelmässig, woraus sich ergiebt, dass sich eine Formel finden wird, durch welche das Verhältniss zwischen der Menge des Vanillins und der des ausgeschiedenen Produktes ausgedrückt werden kann.

Tragen wir deshalb diese Ergebnisse in ein Koordinatensystem (Fig. 35) ein und zwar die Menge des Vanillins auf die Abscisse, die Mengen des Produktes auf die Ordinate, so erhalten wir eine Linie, welche bei 0,04 g

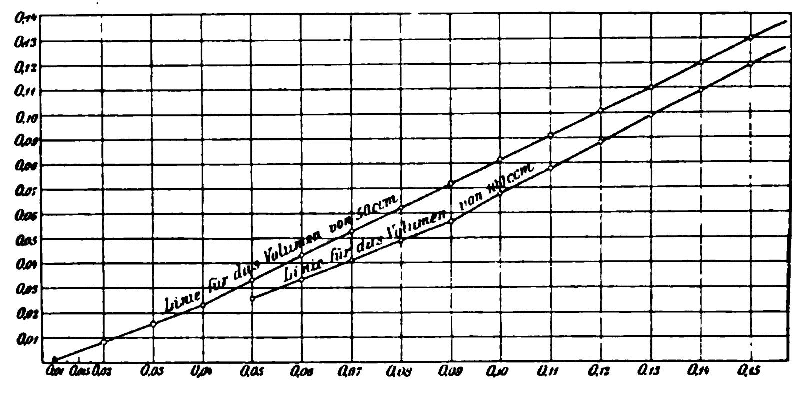


Fig. 35.

Vanillin sich bricht und dann regelmässig ansteigt, vollkommen der Gleichung einer Geraden:

$$y = 0{,}97\,x - 15{,}7 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

entsprechend, so dass sich für jede Menge y des ausgeschiedenen Produktes die zugehörige Menge x des Vanillins aus der Formel:

$$x = \frac{y + 15{,}7}{0{,}97} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

berechnen lässt.

Zur Kontrolle dieser Gleichung wurden einmal 0,088 g Vanillin, das andere Mal 0,112 g abgewogen und 0,070 g und 0,0926 g an Kondensationsprodukt gefunden, während sich aus der Gleichung (1) 0,0669 g und 0,0929 g berechnen. Es lässt sich also diese Methode zur Bestimmung des Vanillins gleich der von mir empfohlenen mittelst p-Bromphenylhydrazin anwenden. Es eignet sich dieselbe besonders auch für geringe Mengen Vanillins, denn 0,02 g Vanillin geben noch einen Niederschlag, der sich sehr gut filtriren und waschen lässt, freilich muss man dann bis zu 0,04 g Vanillin die dem abgewogenen Produkte zugehörige Menge Vanillins aus der obigen Tafel (Fig. 35) ablesen.

Bei einer Verdünnung auf 100 ccm zeigen sich die Ergebnisse etwas abweichend; man erhält an Kondensationsprodukt bedeutend weniger, geringe Mengen Vanillins lassen sich nur unsicher bestimmen, der Brechungspunkt der Linie liegt viel höher. Bei Mengen unter 0,06 g Vanillin scheidet sich der Niederschlag nur sehr schlecht aus, die Lösung trübt sich nur, klärt sich nicht und das Filtrat ist stets getrübt.

In der folgenden Tabelle führe ich die erhaltenen Ergebnisse für eine Verdünnung auf 100 ccm an:

Angewandte Menge des Vanillins g	Menge des ausgeschiedenen Produktes g	% des ausgeschiedenen Produktes auf Vanillin berechnet	%-ige Differenz der ausgeschiedenen Produkte
0,05	0,0255	51,00	—
0,06	0,0330	55,00	4,00
0,07	0,0410	58,57	3,57
0,08	0,0490	61,25	2,78
0,09	0,0565	62,77	1,52
0,10	0,0669	66,90	4,13
0,11	0,0775	70,45	3,55
0,12	0,0885	73,75	3,30
0,13	0,0990	76,15	2,40
0,14	0,1090	77,86	1,71
0,15	0,1190	79,33	1,47

Tragen wir diese Ergebnisse wie oben in ein Koordinatensystem ein (Fig. 35 S. 664), so erhalten wir eine Linie, welche von 0,09 g Vanillin an in eine Gerade übergeht, aus deren Gleichung sich für die Menge des Vanillins die Formel

$$x = \frac{y + 38{,}25}{1{,}04} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

berechnen lässt. Für geringere Mengen als 0,06 g empfiehlt es sich nach dem oben Gesagten, die Bestimmung in 50 ccm Lösung auszuführen.

Was das Einhalten des genau bestimmten Volumens betrifft, so wurden folgende Versuche ausgeführt: Bei einem Versuche wurden 15 ccm Vanillinlösung (= 0,06 g Vanillin) und 5 ccm Platinchloridlösung auf 45 ccm, im zweiten auf 55 ccm verdünnt und es wurden im ersten Falle 0,0435 g, im zweiten 0,0420 g des Produktes gefunden, während für 50 ccm 0,0430 g gefunden wurden. Es ist also eine genaue Einhaltung der angegebenen Verdünnung nothwendig.

Ich empfehle bezwecks Bestimmung des Vanillins nach dem angeführten Verfahren folgende Arbeitsweise:

In einem etwa 150 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben wird ein bestimmtes etwa 0,02 bis 0,15 g Vanillin enthaltendes Volumen abgemessen, 10 ccm Platinchloridlösung hinzugefügt und auf 50 ccm (bei grösserer Menge der Lösung und wenn mehr Vanillin zugegen ist, auf 100 ccm) aufgefüllt; sodann stellt man den Kolben in einen Wassertrockenschrank, der auf der Temperatur von 70 bis 80° erhalten wird, lässt dann noch eine Stunde völlig abkühlen, filtrirt in einen getrockneten gewogenen mit Asbest gefüllten Gooch'schen Tiegel, wäscht gründlich mit kaltem Wasser (noch einige Male, wenn die Reaktion auf Salzsäure verschwunden ist) und trocknet bis zur Gewichtskonstanz im Lufttrockenschranke bei 100 bis 105°. Das konstante Gewicht ist nach dreistündigem Trocknen erreicht. Aus der aufgewogenen Menge des ausgeschiedenen Produktes erhält man durch Berechnung nach der Formel (2) bezw. (3) oder durch Ablesen aus der betr. Linie der Fig. 35 die entsprechende Menge Vanillin. Der Gooch'sche Tiegel lässt sich sodann gleich zu einer neuen Filtration benutzen.

Weitere Versuche wurden in der Richtung angestellt, mit welcher Genauigkeit sich Vanillin in Gegenwart von Piperonal mittelst dieser Methode bestimmen lässt. Piperonal kondensirt sich, wie schon oben angeführt wurde, mit Platinchlorwasserstoffsäure nicht; es könnte jedoch eine Kondensation in Gegenwart von Vanillin eintreten, so dass sich nicht nur die Moleküle des Vanillins zwischen sich, sondern auch mit Molekülen des Piperonals verbinden würden. In diesem Falle würde die Summe beider Aldehyde so wirken, wie wenn eine dieser Summe entsprechende Menge Vanillin vorhanden wäre.

Es wurden deshalb immer bestimmte Volumen der Lösungen beider Aldehyde vermischt und mit Platinchlorid bei einer Verdünnung von 50 ccm in der angeführten Weise kondensirt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche angegeben:

Vanillin g	Piperonal g	Ausgeschiedenes Produkt gefunden g	Ausgeschiedenes Produkt nach der Formel berechnet g	Dem ausgeschied. Produkte entspricht Vanillin g	Differenz	Gefunden Vanillin in %
0,0600	0,0536	0,0430	0,0425	0,0605	+ 0,0005	100,85
0,0600	0,0474	0,0435	0,0425	0,0608	+ 0,0008	101,33
0,0646	0,0465	0,0480	0,0470	0,0655	+ 0,0010	101,54
0,0686	0,0900	0,0505	0,0491	0,0682	+ 0,0015	102,16
0,0750	0,0050	0,0575	0,0570	0,0756	+ 0,0006	100,80
0,0800	0,0550	0,0622	0,0619	0,0803	+ 0,0003	100,38
0,0972	0,0580	0,0780	0,0786	0,0965	— 0,0006	99,38
0,1000	0,0020	0,0817	0,0813	0,1004	+ 0,0004	100,40
0,1044	0,0885	0,0866	0,0855	0,1072	+ 0,0028	102,73
0,1100	0,0445	0,0922	0,0910	0,1112	+ 0,0012	101,13

Wenn sich Vanillin mit Piperonal kondensiren würde, müsste die gefundene Menge des ausgeschiedenen Produktes, wie gesagt, der Summe des Vanillins und Piperonals entsprechen oder überhaupt ganz differirend sein; die gefundenen Mengen aber unterscheiden sich nur sehr unbedeutend von den dem Vanillin entsprechenden; aus der abfiltrirten Lösung, welche einen intensiven Geruch nach Piperonal aufwies, krystallisirte bei vorsichtigem Abdampfen ein grosser Theil desselben aus. Alle diese Umstände weisen darauf hin, dass Piperonal überhaupt an der Kondensation nicht theilnimmt. Die ein wenig höheren Ergebnisse lassen sich durch die ziemlich schwere Löslichkeit des Piperonals erklären, denn in koncentrirteren Lösungen wurden gerade höhere Ergebnisse erhalten. Das Piperonal hatte sich beim Abkühlen in feinen Krystallen abgeschieden (was oftmals bemerkt worden war), welche vom Kondensationsprodukt umgeben nur unvollständig durch das Auswaschen zu entfernen waren; bei Wasser aber ist zum Auswaschen unzulässig, da dann eine geringe Menge Kondensationsproduktes in Lösung geht. Die bei Gegenwart geringer Me Piperonal gefundenen Resultate sind sehr befriedigend und ich empfehle Methode zur Bestimmung des Vanillins neben Piperonal. Damit auch die M

des Piperonals bestimmt werde, beabsichtige ich diese Methode mit der Fällung des Vanillins durch p-Bromphenylhydrazin, mit welchem sich auch Piperonal als Hydrazon abscheiden lässt, zu verbinden; im ersten Falle bringe ich beide Aldehyde als p-Bromphenylhydrazone zur Wägung, im zweiten Falle bestimme ich nur das Vanillin und aus der Differenz lässt sich dann die Menge des Piperonals berechnen.

Diese Kondensationsfähigkeit der Platinchlorwasserstoffsäure lässt sich wahrscheinlich auch zur Bestimmung anderer Verbindungen, die phenolische Hydroxylgruppen besitzen, welche in verschiedenen Gewürzen vorkommen und für welche wir bislang keine oder nur unsichere quantitative Bestimmungsmethoden kennen, anwenden. Ueber die Ergebnisse der in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten werde ich nicht ermangeln, seinerzeit nähere Nachrichten zu geben.

Bemerkungen zur Weinanalyse.

Von

Fr. Bolm in Geisenheim.

I. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes und des Alkohols.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes und des Alkohols benutzt man nach den vom Bundesrath (Juni 1892) gegebenen Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines das pyknometrische Verfahren. Da die käuflichen Pyknometer wohl selten bis zur Marke 50 g Wasser von 15° fassen, so ist man genöthigt, nach genauer Ausmessung des Kölbchens das spec. Gewicht nach der Formel: Spec. Gew. $= \frac{c-a}{b-a}$ auszurechnen, wobei c das Gewicht des mit Wein oder Alkohol bis zur Marke gefüllten Pyknometers, b das Gewicht des mit Wasser bis zur Marke gefüllten Pyknometers und endlich a das Gewicht des leeren Pyknometers ist. Diese Rechnung kann man sich dadurch sparen, dass man die Konstante b—a, d. h. das Gewicht des Wassers, welches das Pyknometer bei 15° genau bis zur Marke füllt, auf 50 g bringt; dann wird spec. Gew. $= \frac{c-a}{50}$ oder 0,02 (c—a). Zu diesem Zwecke aicht man das Pyknometer, indem man (siehe Anweisung 1, Anmerkung) in das leere, reine und trockene Pyknometer genau 50 g Wasser einwägt und nach halbstündigem Stehen in Wasser von 15° an dem unteren Meniskus die Marke einritzt. Diese Arbeit ist nun praktisch weit schwieriger auszuführen, als es auf den ersten Blick erscheint; abgesehen davon, dass es nicht leicht ist, den Diamantstrich in gerader und wagerechter Richtung zu führen, wird man nur in seltenen Fällen auf mehr als 0,01 g genau geritzt haben. Da man nun bei gutem Arbeiten den Meniskus sicher auf 0,004 g einstellen kann, so wäre ein Fehler von 0,01 g zu gross, und man müsste doch trotz der neuen Marke die obige Formel benutzen.

Diese Schwierigkeit wird in der hiesigen oenochemischen Versuchsstation auf eine ebenso einfache wie genaue Weise umgangen. Die käuflichen Weinpyknometer fassen ziemlich ohne Ausnahme 49,96—50,04 g Wasser von 15°; durch eine einmalige Ausmessung kann man das ja leicht feststellen, andernfalls muss man, wie soeben geschildert, einstellen und eine neue Marke einritzen lassen, wobei es aber auf 0,04 g mehr oder weniger als 50 g nicht ankommt. Angenommen, man habe bei der Ausmessung gefunden, dass ein käufliches Pyknometer 49,9673 g Wasser bei 15° fasse (nach der amtlichen Anweisung sei dies das Mittel von 3 Einstellungen, die man so genau machen kann, dass sie um höchstens 0,004 g von einander abweichen), leer wiege es 17,4872 g. Wir füllen das Pyknometer nun mit dem Wein, dessen spec. Gewicht zu bestimmmen ist; wiegt es jetzt 67,1415 g, dann ist

$$\text{das spec. Gew.} = \frac{67{,}1415 - 17{,}4872}{(49{,}9673 + 17{,}4872) - 17{,}4872} = 0{,}99373.$$

Nun komme ich zu der im hiesigen Laboratorium angewendeten Umrechnung. Wie eben angegeben, wiegt das mit dem Wasser von 15° bis zur Marke gefüllte Pyknometer 49,9673 + 17,4872 = 67,4545 g. Zieht man von dieser Zahl 50 ab, so erhält man 17,4545. Dieses Gewicht nennen wir die korrigirte Tara des Pyknometers und arbeiten nun mit dieser Zahl so, als wenn wir ein genau 50 g Wasser fassendes Pyknometer haben, welches leer 17,4545 g wiegt. Wendet man dies auf das soeben gegebene Beispiel an, so erhält man

$$\begin{array}{rr} \text{Pykn.} + \text{Wein} = & 67{,}1415 \\ \text{„} \quad \text{leer} = & 17{,}4545 \\ \hline & 49{,}6870 \end{array}$$

also spec. Gew. nach der Formel 0,02 (c—a) = 0,02 . 49,6870 = 0,99374. Wie man sieht, stimmt dieses Ergebniss mit dem obigen genau überein. Eine Differenz in der fünften Stelle von 1 ist selbstverständlich ohne jeden Belang, da selbst ein Einstellungsfehler von nur 0,002 g, der in den weitaus meisten Fällen überschritten wird, das Ergebniss der Bestimmung des spec. Gewichtes schon um 4 Einheiten in der fünften Decimale verschieben würde.

Ich gestatte mir, noch ein Beispiel zu geben. Durch eine einmalige Wägung des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers habe man gefunden, dass der Wasserinhalt desselben 49,98 . . g beträgt. Die letztere Wägung wird noch zweimal wiederholt, und man bekomme als mittleres Gewicht des mit Wasser von 15° gefüllten Pyknometers 68,2025 g, dann ist die korrigirte Tara 18,2025 g. Es soll nun der Alkohol eines Weines bestimmt werden; man finde das Gewicht des mit der alkoholischen Lösung gefüllten Pyknometers = 67,6155 g, dann ist:

$$\begin{array}{rr} \text{Pykn.} + \text{Alkohol} = & 67{,}6155 \\ \text{„} \quad \text{leer} = & 18{,}2025 \\ \hline & 49{,}4130 \end{array}$$

und das spec. Gew. = 0,02 × 49,4130 = 0,98826.

Ich möchte nun noch über meine Erfahrungen betreffend Neuaichung gebrauchter Pyknometer berichten. Die Befürchtungen, dass sich der Wasserinhalt derselben sowie ihr Gewicht durch längeren Gebrauch wesentlich ändern könnten, sind durch diesbezügliche Versuche als vollkommen unbegründet erwiesen worden. Ueber die in der hiesigen Station benutzten Pyknometer sind Tabellen vorhanden, in denen 1. das Gewicht des Pyknometers, 2. sein Wasserinhalt von 15° in g, und 3. die korrigirte Tara verzeichnet sind. Diese, aus gewöhnlichem, leicht schmelzbarem Glase hergestellten Kölbchen waren $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Jahr ziemlich stark gebraucht worden. Bei der vorgenommenen Neuaichung derselben, die zwecks Klarlegung der Abnutzung mit ausserordentlicher Peinlichkeit vorgenommen wurde, stellte sich heraus, dass bei allen (14 Pyknometern) der Wasserinhalt von dem der alten Aichung um weniger als 0,004 g abwich, ebenso auch ihr Gewicht und die korrigirte Tara. Eine Aenderung, die auf die Bestimmungen der Weinanalyse nur im Geringsten von Einfluss ist, konnte also nicht gefunden werden. Bei der Aichung wurden ein Normalthermometer und derselbe Gewichtssatz wie bei der ersten Aichung verwendet.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass wir uns der Pyknometer mit becherförmigem Aufsatze bedienen, und die bei der Alkoholbestimmung nöthige Ueberfüllung des Weines aus dem Pyknometer in den Destillationskolben einfach dadurch bewirken, dass wir das Pyknometer umgekehrt in den Kolben hängen und es auslaufen lassen. Bei sehr extraktreichen Weinen dauert dies zwar etwas länger, als bei Benutzung einer Entleerungsröhre, aber das ist kaum ein Nachtheil, wenn man bedenkt, dass die Entleerung ganz mechanisch vor sich geht. Wird nur eine Alkoholbestimmung verlangt, die nicht die grösste Genauigkeit erfordert, so pipettirt man direkt 50 ccm mit einer Mohr'schen Pipette (die bei 15° 50 g Wasser ausfliessen lässt, während die neuen, von der Normalaichungskommission geaichten 50 ccm-Pipetten nur 49,9 g bei 15° ausfliessen lassen) in den Destillationskolben und destillirt nun den Alkohol in das Wein-Pyknometer ab. Dieses von uns „technische Alkoholbestimmung“ genannte Verfahren liefert Ergebnisse, die von den auf pyknometrischem Wege erhaltenen um weniger als 0,1 g auf 100 ccm Wein abweichen.

II. Zur Extraktbestimmung.

Die in der Reichsvorschrift angegebene direkte Extraktbestimmung liefert bei genauer Innehaltung der Anweisung gut übereinstimmende Ergebnisse. Indessen könnte ein Punkt, welcher bereits von dem Urheber dieses Verfahrens, Möslinger[1]), erörtert ist, schärfer gefasst werden. Es heisst in Bestimmung 3a: „Bis zur dickflüssigen Beschaffenheit.“ Diese Worte bezeichnen aber keinen bestimmten Zeitpunkt, denn die Beurtheilung des Augenblickes, wo man die Flüssigkeit als dickflüssig zu bezeichnen hat, ist zu sehr subjektiv, auch versagt sie bei Weinen, die, z. B. in Folge von Krankheit, von vornherein zäh-

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1897, 36, 413.

flüssig sind. Es wird sich daher empfehlen, auf die ursprüngliche Vorschrift Möslinger's zurückzugreifen und etwa zu sagen: „Sobald die Flüssigkeit soweit eingedampft ist, dass sie sich beim Neigen der Schale nicht sofort, sondern erst nach kurzer Zeit in Bewegung setzt u. s. w.“

Was nun die Wägung des Extraktes anbetrifft, so muss dieselbe, da der Extrakt stets mehr oder weniger hygroskopisch ist, schnell geschehen, und es ist immer misslich und mit Weiterungen verbunden, wenn durch irgend welche Umstände eine Verzögerung hierbei eintritt. Ich glaube, dass diese Eigenschaft des Extraktes ebenfalls ein gewichtiger Grund dafür ist, dass zwei Analytiker, die unter möglichst gleichen Bedingungen gearbeitet haben, dennoch Extraktdifferenzen von mehr als 0,02 g in 100 ccm finden. Den Umstand, dass verschiedene Barometerstände auch einen verschiedenen Siedepunkt des Wassers im Trockenschranke zur Folge haben, halte ich für nicht so wesentlich; es könnte diese Siedepunktsdifferenz doch wohl nur von Einfluss auf den flüchtigen Bestandtheil des Extraktes, das Glycerin, sein.

Bezüglich des Glycerins haben nun Hehner[1]), Nessler und Barth[2]), Clausnitzer[3]) und endlich Gantter[4]) nachgewiesen, dass dasselbe sowohl mit Alkohol wie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, dass vielmehr seine scheinbare Flüchtigkeit nur ein mechanisches Mitgerissenwerden ist. Sie haben ferner gezeigt, dass die Flüchtigkeit des Glycerins erst dann beginnt, wenn sowohl Alkohol wie Wasser verdunstet sind. An den bereits angeführten Stellen haben Clausnitzer und Hehner durch Versuche bewiesen, dass Glycerin in bedeckten, enghalsigen Kölbchen bei 100 bis 110° im Luftbade erwärmt, in 2 Stunden nur 1 bis 2 mg Abnahme zeigt; bei Schalen war dieser Verlust allerdings weit grösser. Beim Trocknen des Extraktes im Möslinger'schen Trockenschranke liegen aber die Verhältnisse ganz anders. Die Zelle bildet für das in der Extraktschale befindliche Glycerin gewissermaassen das bedeckte Kölbchen. Erst wenn das Wasser vollkommen verdunstet ist, beginnt das Glycerin sich zu verflüchtigen; dieser Vorgang geht aber nur solange vorwärts, bis die Zelle von einem dichten Glycerinnebel erfüllt ist, der eine weitere Verdunstung des in der Schale befindlichen Glycerins verhindert, die nur in dem Maasse fortschreiten kann, als der Nebel durch die Luftöffnungen des Trockenschrankes entweichen kann. Es sei hierbei an die bekannte Erscheinung erinnert, dass uns, wenn wir nach dem 2½-stündigen Erwärmen die Schrankthür öffnen, ein weisser Dampf von Glycerin entgegenströmt. Dasselbe findet statt beim Oeffnen des Glycerin-Trockenschrankes; auch beim zu schnellen Ueberführen des nicht bedeckten Glyceringläschens in den Exsikkator entweicht Glycerinnebel aus dem Gefäss. Auf Grund dieser Beobachtungen bin ich der Ansicht, dass man vor allen Dingen darauf sehen sollte, eine Gleichheit der angewendeten Trocken-

[1]) Analyst 1887, **12**, 65.
[2]) Zeitschr. analyt. Chem. 1884, **23**, 323.
[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 1881, **20**, 58.
[4]) Zeitschr. analyt. Chem. 1895, **34**, 421.

zellen, sowie auch der kleinen Zugöffnungen zu erhalten. Dasselbe gilt natürlich auch von den Bestimmungen des Glycerins: Man sollte nicht nur die Grössenverhältnisse des Wägegläschens (etwa 100 ccm fassendes Erlenmeyer-Kölbchen gebräuchlicher Form mit eingeschliffenem Stöpsel), sondern auch die Grösse des Trockenraumes, sowie die erforderlichen Zugöffnungen festsetzen; man könnte die Maasse etwa so wählen, dass das Glycerinkölbchen knapp aber doch bequem in die Zelle hineinginge, die 6 Zugöffnungen könnte man, wie bei dem Möslinger'schen Schranke, 3 mm im Durchmesser gross machen.

Um nun wieder auf die Wägung zurückzukommen, so ist zu bemerken, dass die verschieden stark hygroskopischen Eigenschaften des Extraktes sich besonders ganz im Anfange zeigen. Später kann man allerdings bei genügender Schnelligkeit auf 1—2 mg genau wägen. Um mich nun von den hygroskopischen Eigenschaften des Extraktes während der Wägung unabhängig zu machen, um besonders bei Grenzweinen, d. h. solchen, die den gesetzlichen Anforderungen bezüglich des Extraktes bezw. Extraktrestes eben noch oder nicht ganz genügen, das Extrakt möglichst genau wägen zu können, bediene ich mich einer Trockenschale, d. h. eines in der Form veränderten Wägegläschens von solchen Dimensionen, dass die Normalweinschale knapp aber bequem hineinpasst. Die Glasschalen wiegen leer etwa 70 g, also mit Platinschale und Extrakt ca. 90 g, was heute wohl jede analytische Waage ohne Schädigung ihrer Empfindlichkeit zieht. Man wägt dann das Trockenschälchen sammt der in ihm stehenden Schale erst leer und hierauf mit dem Extrakt oder der Asche. Zur Füllung der Exsikkatoren ist konc. Schwefelsäure, die man von Asbest oder Bimstein aufsaugen lassen kann, dem käuflichen calcinirten Chlorcalcium vorzuziehen, weil letzteres von wechselnder und zuweilen nicht genügender hygroskopischer Kraft ist. Die Anwendung der Trockenschalen zum Wägen hygroskopischer Substanzen ist von vielseitigster Anwendung in der analytischen Chemie, und ich wäge, wenn nur irgend angängig, wasseranziehende Körper, sei es in Tiegeln oder Schalen, im Wägegläschen oder in der Wägeschale.

III. Zur Bestimmung der Mineralbestandtheile.

Bei der Bestimmung der Mineralbestandtheile (No. 4 der Reichsvorschrift) wird gesagt, man solle „vorsichtig“ verkohlen, was besonders für die Süssweine gilt, deren sich aufblähende Kohle zuweilen trotz aller Vorsicht über den Rand der Platinschale steigt. Diese Unbequemlichkeit lässt sich ohne jede Ausnahme vermeiden, wenn man die benutzte ca. 100 ccm fassende Platinschale schräg stellt und unter zeitweiligem Drehen derselben den höheren, vom Extrakt nur noch benetzten Theil erhitzt. Wenn das Extrakt nicht mehr fliesst, so erhitzt man den Rand der Schale solange, bis sich die Kohle vom Rande nach der Mitte zu abbiegt. Man kann nun ohne Verlust bringendes Aufblähen solange erhitzen, bis die Verkohlung vollständig ist. Die nach Vorschrift gewonnene Asche soll dann mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumkarbonat befeuchtet werden u. s. w. Nun hat

Roessing[1]) experimentell nachgewiesen, dass bei der Bestimmung des Glührückstandes von Wässern durch Behandlung mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat Fehler entstehen können und zwar durch Umsetzung von Calcium- und Magnesiumsulfat in Calcium- und Magnesiumkarbonat; mit den Chloriden und Sulfaten der Alkalien findet eine Reaktion nicht statt. Roessing ersetzt daher die Behandlung mit Ammoniumkarbonat durch eine solche mit einer Lösung von freier Kohlensäure in Wasser. Wendet man diese Erfahrung auf die Weinasche an, so lässt sich von vornherein behaupten, dass ein Verlust an Schwefelsäure in den weitaus meisten Fällen nicht statthaben kann, da Calcium- und Magnesiumsulfat selten oder garnicht in der Asche vorhanden sind. Um etwaige, gewichtige Veränderungen bei der Nachbehandlung der Asche festzustellen, wurden an Weinen verschiedener Art Aschenbestimmungen unter Benutzung von Trockenschalen in der Weise vorgenommen, dass die Asche gewogen wurde, 1. ohne jede Behandlung, 2. nach dem Aufgiessen von Kohlensäuregas auf die befeuchtete Asche, 3. nach der in der Anweisung vorgeschriebenen Behandlung. Die Differenzen der Wägung betrugen in allen Fällen weniger als 0,001 g, nur bei einem Sherry (mit 4,5 g K_2SO_4 im l) wurde bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammonium eine Abnahme von fast 0,002 g gefunden. Obwohl nach diesen wenigen, weiter unten angeführten Analysen weder zu Gunsten der einen, noch der anderen Behandlung entschieden werden kann, so lässt sich doch annehmen, dass für Aschenbestimmungen, bei denen nicht die höchste Genauigkeit zu erstreben ist, die Asche ohne Behandlung gewogen werden kann; nach den Versuchen Roessing's, besonders aber aus Rücksichten der Einfachheit möchte ich im anderen Falle die Behandlung mit freier Kohlensäure der mit Ammoniumkarbonatlösung vorziehen. Es möge noch hinzugefügt werden, dass der Anweisung zufolge die Genauigkeit der Aschenbestimmung insofern zweifelhaft erscheint, als man Chlor (Cl) und Phosphorsäure (P_2O_5) darin nicht bestimmt; man befürchtet also auch bei genauester Innehaltung der Reichsvorschrift einen Verlust an mineralischen Bestandtheilen. Die nachstehend aufgeführten Aschenanalysen erläutern das oben Gesagte.

Bezeichnung der Weine	Asche ohne Weiteres verascht	Lösung der Asche mit Kohlensäure behandelt	Lösung der Asche mit Ammoniumkarbonat behandelt
Zinfandel	0,1380 g	0,1384 g	0,1376 g
Tokayer	0,1260 -	0,1255 -	0,1261 -
-	0,1329 -	0,1335 -	0,1326 -
Sherry	0,0896 -	0,0900 -	0,0879 -
Süsswein	0,1191 -	0,1198 -	0,1194 -

Von der Wägung der Asche gilt dasselbe, wie von der des Extraktes; besonders hygroskopisch ist die Asche vieler kalireicher Süssweine. Auch hier macht die Anwendung einer Trockenschale das übliche zweimalige Glühen und Wägen unnöthig.

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 1897. **36**, 359.

IV. Ueber die angewendeten Normallösungen.

Zur Bestimmung der freien Säuren ist vorgeschrieben, man solle eine Lauge anwenden, die nicht schwächer sei, als eine $^1/_4$-normale Lösung, und zugleich wird vorgeschlagen $^1/_3$ N.-Lauge zu verwenden, da dann bei Anwendung von 25 ccm Wein jedes ccm der Lauge 0,01 g Weinsäure pro 100 ccm anzeigt. Man könnte nun dieselbe Lauge auch zur Bestimmung der flüchtigen Säuren, ferner der Gesammtweinsäuren, sowie der Alkalität der Asche, bezw. der freien Weinsäure verwenden. Bei 50 ccm Wein zeigt dann ein ccm Alkali 0,04 g Essigsäure oder 0,05 g Weinsäure (nöthig zur Berechnung der Möslinger'schen Säurezahl!) an. Bei der Bestimmung der Gesammtweinsäure (x) würde sich dieselbe bei Verbrauch von a ccm Lauge nach der Formel berechnen:

$$x = 0{,}05\,(a + 0{,}45)\ g.$$

Verbraucht ccm $^1/_3$ N.-Alkali	Berechnete Weinsäure	Verbraucht ccm $^1/_3$ N.-Alkali	Berechnete Weinsäure	Verbraucht ccm $^1/_3$ N.-Alkali	Berechnete Weinsäure	Verbraucht ccm $^1/_3$ N.-Alkali	Berechnete Weinsäure
0,0	0	3,0	0,1725	6,0	0,3225	9,0	0,4725
1	0,0275	1	0,1775	1	0,3275	1	0,4775
2	0,0325	2	0,1825	2	0,3325	2	0,4825
3	0,0375	3	0,1875	3	0,3375	3	0,4875
4	0,0425	4	0,1925	4	0,3425	4	0,4925
5	0,0475	5	0,1975	5	0,3475	5	0,4975
6	0,0525	6	0,2025	6	0,3525	6	0,5025
7	0,0575	7	0,2075	7	0,3575	7	0,5075
8	0,0625	8	0,2125	8	0,3625	8	0,5125
9	0,0675	9	0,2175	9	0,3675	9	0,5175
1,0	0,0725	4,0	0,2225	7,0	0,3725	10,0	0,5225
1	0,0775	1	0,2275	1	0,3775	1	0,5275
2	0,0825	2	0,2325	2	0,3825	2	0,5325
3	0,0875	3	0,2375	3	0,3875	3	0,5375
4	0,0925	4	0,2425	4	0,3925	4	0,5425
5	0,0975	5	0,2475	5	0,3975	5	0,5475
6	0,1025	6	0,2525	6	0,4025	6	0,5525
7	0,1075	7	0,2575	7	0,4075	7	0,5575
8	0,1125	8	0,2625	8	0,4125	8	0,5625
9	0,1175	9	0,2675	9	0,4175	9	0,5675
2,0	0,1225	5,0	0,2725	8,0	0,4225		
1	0,1275	1	0,2775	1	0,4275		
2	0,1325	2	0,2825	2	0,4325		
3	0,1375	3	0,2875	3	0,4375		
4	0,1425	4	0,2925	4	0,4425		
5	0,1475	5	0,2975	5	0,4475		
6	0,1525	6	0,3025	6	0,4525		
7	0,1575	7	0,3075	7	0,4575		
8	0,1625	8	0,3125	8	0,4625		
9	0,1675	9	0,3175	9	0,4675		

Für die aus der Alkalität der Asche (nach 14 b der Reichsvorschrift zu berechnende, im Weine gebunden gewesene Weinsäure würde man die Formel benutzen: $x_1 = \frac{5(10 - b)}{a}$, wo x_1 die in 100 ccm Wein gebunden vorhandene Weinsäure, b die bei Vorlegung von nur 10 ccm $^1/_3$ N.-Salzsäure — was für alle Fälle genügt — zum Zurücktitriren verbrauchten ccm $^1/_3$ N.-Alkali und a endlich die zur Bestimmung verwendete Menge Wein bedeutet. Ist a = 50, so wird $x_1 = 1 - 0{,}1$ b; ist a = 25, so wird $x_1 = 2 - 0{,}2$ b.

Die vorstehende Tabelle (S. 673) dient zur Berechnung der nach der Reichsvorschrift in No. 14 gefundenen Gesammtweinsäure unter Verwendung von $^1/_3$ N.-Lauge nach der oben angegebenen Formel:

$$x = 0{,}05\ (a + 0{,}45).$$

Will man die gebundene Weinsäure aus der Tabelle für die Gesammtweinsäure ablesen, so wird die Zahl 10 — b bei Anwendung von 50 Wein verdoppelt, bei 25 Wein vervierfacht, von dieser Zahl wird 0,45 abgezogen und das Ergebniss der Tabelle abgelesen, bezw. interpolirt. Z. B. die in 50 ccm Wein bei Anwendung von 10 ccm $^1/_3$ N.-Säure gefundene Zahl b (in $^1/_3$ N.-Lösung) sei 6, dann ist nach der Formel: $x_1 = 1 - 0{,}1\ b = 1 - 0{,}6 = 0{,}4$ g oder nach der Tabelle (10 — 6) 2 — 0,45 = 7,55 ccm = 0,4 g.

V. Ueber die Zuckerbestimmung.

Ich verweise vorerst auf meine Abhandlung in dieser Zeitschrift (1899, 2, 689), worin auf Grund zahlreicher Analysen die von Farnsteiner vorgeschlagene Wägung des Kupferoxyduls (Cu_2O) als Kupferoxyd (CuO) befürwortet wurde. Nachdem in der hiesigen Versuchsstation alle fernerhin angestellten vergleichenden Versuche dasselbe Endergebniss gehabt haben, wird das abgeschiedene Kupferoxydul nur noch als Kupferoxyd gewogen. Was nun die Zuckerbestimmung selbst anbetrifft, so findet man in § 10 Absatz 1 und 2 der amtlichen Anweisung angegeben, wie man den Wein vorzubereiten hat, ehe man ihn in die kochende Fehling'sche Lösung laufen lässt. Man soll dazu den annähernden Zuckergehalt des Weines ermitteln, indem man von seinem Extraktgehalte die Zahl 2 abzieht und Weine, bei denen E — 2 gleich oder kleiner als 1 ist, unverdünnt der in Absatz 2 beschriebenen Behandlung unterwerfen. Die Zahl 2 bedeutet den mittleren zuckerfreien Extrakt eines Weines. Nun ist sehr wohl der Fall möglich, dass ein Jungwein zur Untersuchung vorliegt, der z. B. bei einem Extraktgehalt von 3 g noch 1,2 g Zucker hat. Wollte man diesen Wein nach der Formel E — 2 = 3 — 2 = 1 unverdünnt anwenden, so würde die Fehling'sche Lösung nicht ausreichen. Obwohl der eben erwähnte Fall gewiss selten vorkommen wird, so lässt sich doch daraus ersehen, dass man auch bei vorschriftsmässigem Arbeiten die nothwendige Verdünnung unterlassen kann. Bei älteren Weinen dagegen ist mir dieser Fall noch nicht vorgekommen, die Zahl 2 besteht hier zu Recht. Da indessen das genaue Innehalten der Verdünnung ohne Einfluss auf das Ergebniss der Zuckerbestimmung ist, so wird man sich für die Ver-

dünnung rechnerisch bequeme Werthe aussuchen. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei dem im Beispiele (§ 10) gegebenen Weine auf das 3-, 4- oder 5-fache verdünnt, das Resultat ist, wie jede Analyse beweisen wird, genau dasselbe. In diesem Falle würde man z. B. 25 ccm auf 100 auffüllen. Hat man bei einem anderen Weine einen Extraktgehalt von 17,4 g gefunden, so verdünnt man auf das 15—20fache, z. B. 25 ccm auf 25 . 16 = 400 oder auf 25 . 20 = 500 ccm. Die in Absatz 2 beschriebene Behandlung mit Tierkohle oder Bleiessig wird in der hiesigen Versuchsstation auf Grund sehr vieler in früheren Jahren angestellter Analysen nicht vorgenommen. Eine auf Veranlassung des Herrn Dr. Windisch kürzlich vorgenommene vergleichende Bestimmung soll hier mitgetheilt werden. Es sollte ein Weisswein auf Zucker untersucht werden, der in Folge steckengebliebener Schönungen sehr viel Gerbstoff enthielt. In dem unverdünnt verwendeten Wein wurde bei der Behandlung mit Bleiessig genau derselbe Zuckergehalt gefunden, wie ohne diese. Durch obigen Versuch wurde sowohl im Allgemeinen die in der hiesigen Versuchsstation übliche Nichtbehandlung des Weines gerechtfertigt, als auch im Besonderen bewiesen, dass die von Barth befürwortete Entfernung des Gerbstoffes bei stark gerbstoffhaltigen Weissweinen nicht nöthig ist. Die einzige Unannehmlichkeit, mit der man bei Zuckerbestimmungen in unvorbereiteten, unverdünnten Weinen rechnen muss, ist die, dass das zuweilen sehr unrein ausfallende Kupferoxydul sich schlecht filtrirt. Man thut daher gut, hoch, aber lose gestopfte Filter anzuwenden. Bei Weinen, die zwecks Zuckerbestimmung verdünnt werden müssen, ist mir indessen diese Schwierigkeit nie begegnet.

Bei dieser Gelegenheit sei mir eine kleine Abschweifung gestattet. Man pflegt in vielen Fällen das bei der Zuckerbestimmung abgeschiedene, meist mit organischen Substanzen verunreinigte Kupferoxydul nach der Alkohol-Aetherbehandlung einfach im Trockenschranke zu trocknen und dann zu reduciren (vergl. z. B. Bujard-Baier, zweite Auflage, Seite 28). Bei dieser Behandlung wird nur ein Theil der Verunreinigungen durch das beim Trocknen sich bildende Kupferoxyd oxydirt, und man erhält nachher beim Reduciren ein nicht absolut reines Kupfer, ohne dass dies sich beim Wägen bemerkbar macht. In manchen Fällen jedoch (ich denke dabei besonders an die Stärkebestimmung in Wurstwaaren) ist es meiner Ansicht nach kaum möglich, durch blosses Trocknen des Röhrchens bei dem nachfolgenden Reduciren ein reines Kupfer zu erhalten. Auch ein starkes Glühen bei Luftzutritt, wie es in der Reichsvorschrift 10a vorgesehen ist, genügt nicht, um die organischen Verunreinigungen mit Sicherheit zu oxydiren. Als Beispiel führe ich an, dass, als das bei einer Stärkebestimmung in Wurst erhaltene Kupferoxydul nach dem Trocknen im Trockenschranke in Kupfer und dann nach dem Wägen desselben durch Oxydation im Luftstrome in Kupferoxyd übergeführt wurde, dieses letztere beträchtlich weniger wog, als man aus dem gefundenen Kupfer berechnet hatte. Es wäre nun falsch, hieraus zu folgern, dass sich das Kupfer nicht quantitativ im Luftstrom oxydirt hätte, denn, als das zuletzt erhaltene, von organischen Be-

standtheilen zweifellos freie Kupferoxyd wieder reducirt wurde, ergab sich, dass das nunmehr gefundene Kupfer mit dem aus Kupferoxyd (Cu O . 0,799) berechneten übereinstimmte. Man muss also vielmehr hieraus schliessen, dass das zuerst erhaltene Kupfer nicht rein war.

Zum Schlusse möchte ich noch den Laboratorien, die ein Wasserstrahlgebläse nicht besitzen, den folgenden, jetzt in der Erlanger Untersuchungsanstalt angewendeten einfachen Apparat zur Durchleitung der Luft beim Glühen des Kupferoxyduls empfehlen: Man verschliesst eine leere, mit einem unteren seitlichen Tubus versehene Flasche von etwa 15 l Inhalt mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen beide Durchbohrungen zwei rechtwinklig umgebogene Glasrohre führen. Diese Rohre endigen kurz unter dem Stopfen. Das durch das eine der beiden Rohre, welches mit dem Hahne der Wasserleitung verbunden ist, einfliessende Wasser verdrängt die Luft durch das zweite Rohr, welches zunächst mit einer Gaswaschflasche mit konc. Schwefelsäure und dann mit dem Kupferröhrchen verbunden ist. Schaltet man zwischen Wasserleitung und Flasche eine Wasser-Luftpumpe so ein, dass ihr Ablaufwasser, das ja eingesogene Luft mitführt, in die Flasche gelangt, so erhält man bei nur geringem Wasserverbrauch einen starken Luftstrom, der etwa zwei Stunden anhält. Ist die Flasche gefüllt, so lässt man das Wasser nach Lösung der beiden Verbindungsschläuche durch den geöffneten seitlichen Tubus abfliessen.

Beitrag zur Bestimmung der oxydirbaren Substanzen im Wasser.

Von

Ernst Ruppin in Kiel.

Im Jahre 1898 fand Julius Wagner[1]), dass bei einstündigem Erhitzen von 100 ccm N.-Salzsäure mit 10 ccm $^1/_{20}$ N.-Permanganatlösung auf 50° 0,96 ccm Permanganatlösung zersetzt wurden. In Berücksichtigung dieser Beobachtung glaubte ich, würde es von einigem Interesse sein, festzustellen, wie die Reaktion zur Bestimmung der leicht oxydirbaren Substanzen im Wasser durch die Anwesenheit von Chloriden beeinflusst wird. Es sind ja fast immer mehr oder weniger grosse Mengen Chloride im Wasser enthalten, und falls man in saurer Lösung oxydirt, so wird durch den Zusatz von Schwefelsäure Salzsäure in Freiheit gesetzt, welche auf das Permanganat wirken kann, oder anders ausgedrückt, in der Flüssigkeit sind gleichzeitig Chlor-, Wasserstoff- und Permanganat-Ionen vorhanden, welche wie bei Wagner's Versuchen auf einander reagiren können.

Die Oxydation habe ich in der in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln“ Heft 2, S. 152

---

[1]) Habilitationsschrift Leipzig 1898, Oskar Leiner; Zeitschr. für physikalische Chemie 1898, **23**, 33 u. **193**; diese Zeitschrift 1899, **2**, 799—803.

beschriebenen Weise ausgeführt, und zwar derart, dass ich regelmässig 9 ccm Permanganatlösung zum siedenden angesäuerten oder alkalischen Wasser hinzugab und dann 10 Minuten im Sieden erhielt. In der folgenden Tabelle sind die Zahlen enthalten, welche ich mit destillirtem Wasser und Kochsalz in saurer Lösung erhielt.

Tabelle I.

10 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure entsprechen 10,1 ccm Permanganat; 1 ccm Permanganatlösung enthält 0,313 mg $K\,Mn\,O_4$.

Chlor im Liter mg	Verbrauchte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion mit Salzsäure zersetzte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion mit Salzsäure zersetztes Permanganat pro Liter mg
100	10,12	0,02	0,06
200	10,17	0,07	0,22
400	10,29	0,19	0,59
600	10,35	0,25	0,78
800	10,50	0,40	1,25
1 000	10,60	0,50	1,57
1 200	10,76	0,66	2,06
1 400	10,95	0,85	2,66
1 600	11,11	1,01	3,16
1 800	11,46	1,36	4,26
2 000	11,70	1,60	5,01
4 000	13,74	3,64	11,39
8 000	16,25[1])	6,15	19,23
10 000	17,25[2])	7,15	22,38

Die Betrachtung vorstehender Tabelle ergiebt, dass bei geringem Chlorgehalt nur eine sehr geringe Menge Permanganat durch die Reaktion zersetzt wird. Bis zu einem Gehalte von 200 mg Chlor im Liter übersteigt die zersetzte Menge nicht die Versuchsfehler. Dann steigt sie an und zwar etwas rascher als linear, um bei grossem Chlorgehalt etwas langsamer als linear zuzunehmen. Ich möchte hierbei noch erwähnen, dass ich auch die schon von Wagner beobachtete Schwierigkeit fand, gut übereinstimmende Titrationen zu erhalten, besonders wenn sich etwas grössere Mengen Chlor in der Lösung befanden. Man sieht, dass bei grossem Chlorgehalt der Mehrverbrauch an Permanganat ziemlich beträchtlich ist.

Um einen etwaigen Einfluss von Chlor auf die Reaktion in alkalischer Lösung festzustellen, welche von den Vereinbarungen besonders empfohlen wird, habe ich eine Lösung von 8000 mg Chlor im Liter nach Vorschrift behandelt. Der Verbrauch war 10,20 ccm Permanganatlösung, also innerhalb der Fehlergrenze mit dem Titer, welcher 10,13 ccm betrug, übereinstimmend, wie nicht anders zu erwarten war.

[1]) Die Flüssigkeit war am Ende des Erhitzens missfarbig.

[2]) Die Flüssigkeit war am Ende des Erhitzens nicht mehr roth.

Ich habe weiter den Permanganatverbrauch einer verdünnten Weinsäurelösung (10 mg im Liter) bei Anwesenheit von wechselnden Kochsalzmengen untersucht. Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle II.

10 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäure entsprrachen in saurer Lösung 9,89, 9,91, 9,80 ccm Permanganatlösung, 1 ccm Permanganatlösung enthielt demnach 0,3202 mg $KMnO_4$; in alkalischer Lösung 9,80, 9,84, 9,90 ccm Permanganatlösung, 1 ccm Permanganatlösung enthielt demnach 0,3208 mg $KMnO_4$.

Chlor im Liter	Verbrauchte Permanganatlösung	Durch die Reaktion zersetzte Permanganatlösung	Durch die Reaktion zersetztes Permanganat pro Liter	Infolge des Chlorgehaltes mehr verbraucht an Permanganat	
mg	ccm	ccm	mg	ccm	mg
		I. In saurer Lösung.			
0	14,03	4,16	13,32	—	—
200	14,06	4,19	13,41	0,03	0,09
600	14,03	4,16	13,32	0	0
1000	14,20	4,33	13,86	0,17	0,54
1400	14,35	4,48	14,34	0,32	1,02
1800	14,43	4,56	14,60	0,40	1,28
2000	14,50	4,63	14,82	0,47	1,50
4000	15,30	5,43	17,38	1,27	4,06
8000[1])	17,10	7,23	23,15	3,07	9,83
		II. In alkalischer Lösung.			
0	13,59	3,74	12,00	—	—
8000	13,53	3,68	11,81	—	—

Die Tabelle zeigt, dass bei den für gewöhnlich vorkommenden Salzgehalten bis ca. 800 mg im Liter der auf Rechnung des Kochsalzes fallende Theil des zersetzten Permanganates so gering ist, dass er innerhalb der Versuchsfehlergrenze fällt.

Ueberhaupt ist die durch Chlor zersetzte Menge Permanganat im obigen Falle nicht so gross wie bei den Versuchen mit destillirtem Wasser. Der Grund hierfür ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional den aktiven Massen. Nun nimmt die Masse des Permanganates rascher ab in Weinsäurelösung, weil auch diese oxydirt wird, und darum wird auch die Geschwindigkeit der Chlorzersetzung heruntergedrückt. Immerhin ist sie bei hohem Chlorgehalt noch so gross, dass sie berücksichtigt werden muss.

Um die Wirkung von Salzsäure und Permanganat auf einander aufzuheben, haben bei der Oxydation von Eisenoxydul durch Permanganat Kessler[2])

---

[1]) Stark verfärbt.

[2]) Poggendorfs Annalen 1863, **118**, 48 u. **119**, 225; Zeitschr. anal. Chem. 1882, **21**, 381.

und Zimmermann[1]) den Zusatz von 20 ccm einer Mangansalzlösung empfohlen, die im Liter 200 g Mangansulfat enthält. Da in unserem Falle mit $^1/_{100}$ N.-Permanganat gearbeitet wird, und eine solche Menge schon die Farbe zeigt, wie sie bei der Beendigung der Titration auftritt, so verwendete ich bloss 1 ccm der obigen Mangansalzlösung. Sie wurde dem zu titrirenden Wasser vor dem Permanganat zugesetzt. Im Uebrigen waren die Verhältnisse wie bei den Versuchen der Tabelle II. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle III.

Chlor im Liter	Verbrauchte Permanganatlösung	Durch die Reaktion zersetzte Permanganatlösung	Durch die Reaktion zersetztes Permanganat pro Liter	Infolge des Chlorgehaltes mehr verbraucht an Permanganat	
mg	ccm	ccm	mg	ccm	mg
0	13,52	3,65	11,69	—	—
4000	13,49	3,62	11,60	— 0,03	— 0,09
8000	13,61	3,74	11,97	+ 0,09	+ 0,28

Der Verlauf der Reaktion bei Zusatz von Mangansalzlösung ist schon durch Wagner klargestellt worden. Permanganat zersetzt sich beim Siedepunkt der Lösung fast augenblicklich mit dem in grossem Ueberschusse vorhandenen Mangansulfat zu Mangansuperoxyd und die weitere Oxydation geschieht dann durch Mangansuperoxyd. Da aber die Geschwindigkeit der Einwirkung von Mangansuperoxyd auf verdünnte Salzsäure äusserst gering ist, so kann sie in der verhältnissmässig kurzen Zeit das Ergebniss nicht beeinflussen. Wir erhalten beim Zusatz von Mangansalzlösung natürlich aus den oben angeführten Gründen bei der Oxydation der Weinsäure ein anderes Resultat als bei der Oxydation mit Permanganat ohne Mangansalzzusatz; aber wie bei der Oxydation in alkalischer Lösung ist das Ergebniss bei jeglichem Chlorgehalt das gleiche. Hervorheben will ich noch, dass die Einzeltitrationen vorzügliche Uebereinstimmung untereinander zeigten. Ausser diesem Vorzug besitzt die Oxydation der organischen Substanz mit Mangansuperoxyd noch einen anderen vor der Oxydation mit Permanganat. Letztere scheint nämlich derart zu verlaufen, dass sich Permanganat zunächst zu Mangansuperoxyd reducirt. Es geht dies aus der gelbbraunen Farbe hervor, welche das Reaktionsgemisch bei Anwesenheit von viel organischer Substanz annimmt. Man oxydirt also mit Permanganat und Mangansuperoxyd gleichzeitig und zwar mit unbestimmbaren Mengen von jedem.

Ich gebe im Folgenden noch einige Versuche an, die ich mit wechselnden Mengen von organischer Substanz angestellt habe. Zu den Versuchen der Tabelle IV diente eine Weinsäurelösung, die 3 mg und zu denen der Tabelle V eine Weinsäurelösung, die 15 mg im Liter enthielt. Im Uebrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie bei den in Tabelle II aufgeführten Versuchen.

[1]) Liebigs Annalen 1882, **218**, 285.

Tabelle IV.

Lösung von 3 mg Weinsäure im Liter.

Chlor im Liter mg	Verbrauchte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion zersetzte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion zersetztes Permanganat pro Liter mg	Infolge des Chlorgehaltes mehr verbraucht an Permanganat ccm	mg	Reaktion
0	11,10	1,23	3,94	—	—	sauer
0	10,92	1,05	3,37	—	—	alkalisch
0	10,93	1,06	3,39	—	—	sauer + Mangansulfat
4000	13,96	4,09	13,08	2,86	9,14	sauer
4000	10,96	1,09	3,49	0,03	0,14	sauer + Mangansulfat

Tabelle V.

Lösung von 15 mg Weinsäure im Liter.

Chlor im Liter mg	Verbrauchte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion zersetzte Permanganatlösung ccm	Durch die Reaktion zersetztes Permanganat pro Liter mg	Infolge des Chlorgehaltes mehr verbraucht an Permanganat ccm	mg	Reaktion
0	16,14	6,27	20,07	—	—	sauer
0	15,60	5,73	18,38	—	—	alkalisch
0	15,35	5,48	17,54	—	—	sauer + Mangansulfat
4000	16,82	6,95	22,25	0,68	2,18	sauer
4000	15,40	5,53	17,71	0,65	0,17	sauer + Mangansulfat

Wir ersehen aus diesen Versuchen, dass je geringer die Menge der organischen Substanz ist, desto stärker sich die Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure abspielt, was nach dem Massenwirkungsgesetz vorauszusagen war. Im Uebrigen findet sich nichts verändert durch Kochsalz, gleichgültig ob in alkalischer Lösung oder in saurer Lösung mit Mangansulfatzusatz oxydirt wurde.

Zum Schluss erwähne ich noch eine Thatsache, welche mir bei diesen Versuchen aufgefallen ist. Ich hatte ein destillirtes Wasser mit einigen Tropfen eines präparirten Fleischpeptons (welches keinen Salzzusatz aufwies) versetzt und fand beim Oxydiren in saurer, alkalischer und saurer Lösung mit Mangansulfatzusatz folgendes Ergebniss:

Verbrauchte Permanganatlösung ccm	Zersetzte Permanganatlösung ccm	Zersetztes Permanganat pro 1 Liter mg	Reaktion
12,44	2,57	8,23	sauer
16,80	6,95	22,30	alkalisch [1]
13,38	3,51	11,24	sauer + Mangansulfat

Ich war erstaunt über die grosse Differenz bei der Oxydation in saurer und alkalischer Lösung. Ob es in der Natur Wässer giebt, welche ein ähnliches

[1]) Da mit 9 ccm Permanganat sofort Entfärbung eintrat, wurde während des Kochens mehr Permanganat zugegeben. Schliesslich betrug die zugesetzte Permanganatmenge 14,5 ccm, die Zahlen sind daher eigentlich nicht direkt vergleichbar mit den anderen. Das Reaktionsgemisch nahm erst eine grüne Farbe an, so dass auch in alkalischer Lösung eine stufenweise Reduktion über Manganat einzutreten scheint.

Verhalten bei der Oxydation in saurer und alkalischer Lösung zeigen, ist mir nicht bekannt.

Diese Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Universität Kiel ausgeführt.

Ueber die Verfälschung des gebrannten Kaffees mittelst Zusatz von Wasser und Borax.

Von

Dr. **E. Bertarelli**, Assistent.

Mittheilung aus dem hygienischen Institut der Kgl. Universität von Turin unter der Direktion des Prof. L. Pagliani.

Nur wenige Nahrungsmittelchemiker beschäftigten sich bisher mit der Verfälschung des gebrannten Kaffees mittelst Zusatz von Wasser, da der Kaffee nur schwer Wasser in sich aufnimmt. Da ich kürzlich Gelegenheit hatte, einem solchen Falle zu begegnen, in welchem man den Zusatz von Wasser zweckmässig verdeckte, so glaube ich, dass es sich lohnt, die Aufmerksamkeit hierauf zu lenken.

Mehrere Sorten Kaffee, besonders Santos von geringerer Güte, werden im rohen Zustande zu sehr niedrigen Preisen verkauft. Beim Brennen verlieren sie, wie ich mich überzeugt habe, über 20 % ihres Gewichtes, so dass ihr Preis im gebrannten Zustande bedeutend erhöht sein müsste. Viele Händler suchen sich, um diese Kaffeesorten leichter und billiger zu verkaufen, durch Zusatz geeigneter Mengen von Wasser zu helfen. Die Bohnen saugen aber das Wasser nur schwer auf und nach einigen Tagen, wenn der Kaffee gemahlen wird, erscheint er teigartig und giebt dadurch leicht die Verfälschung zu erkennen.

Um diesem Missstand abzuhelfen, versuchte man dem Kaffee Borax zuzusetzen, welcher, abgesehen davon, dass er das Gewicht des Kaffees erhöht, die Bohnen härter und glänzender erscheinen lässt und den grösseren Zusatz von Wasser entsprechend mehr verdeckt. In der Regel übergiesst man den frisch gebrannten Kaffee mit einer siedenden Boraxlösung, um alsdann den Kaffee nach dem Trocknen zu verkaufen. Durch dieses Verfahren kann man — wie ich mich durch Versuche überzeugte — bei Anwendung einer 4—5 %-igen Boraxauflösung das Gewicht des gebrannten Kaffees um 12 % und mehr erhöhen.

Der gleichzeitige Zusatz von Wasser und Borax dürfte zwar kaum einen unmittelbar schädlichen Einfluss auf die Gesundheit ausüben, da der Borax, wie bereits Rabusteau und Panum gefunden haben, auch in grösseren Mengen genommen vollkommen unschädlich ist, doch handelt es sich hier zweifellos zum Mindesten um eine betrügerische Handlung, da derartig behandelter Kaffee gegenüber reinem Kaffee um 10—15 % minderwerthiger ist.

Diese Verfälschung mit Wasser und Borax kann auf verschiedene Weise nachgewiesen werden, nämlich durch Feststellung des specifischen Gewichtes, durch Bestimmung des Aschen- und des Wassergehaltes, ferner durch den direkten Nachweis des Borax.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Aschengehaltes geben indess keinen sicheren Anhaltspunkt für den Nachweis des gleichzeitigen Zusatzes von Wasser und Borax, da einerseits der Borax niemals in grossen Mengen zugesetzt wird und andererseits etwa die Hälfte des Gewichtes des zugesetzten Handelsborax aus Krystallwasser besteht. Infolge dessen wird die durch den Boraxzusatz hervorgerufene Erhöhung des Aschengehaltes durch den gleichzeitig erfolgenden Wasserzusatz zum Theil wieder aufgehoben und man findet häufig sogar bei mit Borax und Wasser versetztem Kaffee unter das Normale herabsinkende Aschengehalte. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass der Aschengehalt des Kaffees innerhalb verhältnissmässig weiter Grenzen schwankt. König[1]) giebt nach den Analysen von Payen, Hassal und Krauch für den gebrannten Kaffee einen Gehalt von 4,00—5,20 % Asche an, während der Wassergehalt im rohen Kaffee ca. 10 % und im gebrannten Kaffee 1,0—1,5 % beträgt. Ludwig[2]) giebt den Aschengehalt des gebrannten Kaffees zu 3,55 bis 3,75 %, Levy[3]) zu 3,19 % und Blyth[4]) zu 3,75 % an.

Bei der Untersuchung verschiedener Proben von Santos-Kaffee geringerer Qualität erhielt ich folgende Ergebnisse:

I. Reine, nicht mit Borax versetzte Kaffee-Proben:

		Wasser %	Asche %
Probe 1	Roher Kaffee	13,20	4,06
	Gebrannter Kaffee	3,80	4,58
- 2	Roher Kaffee	11,36	3,50
	Gebrannter Kaffee	2,80	3,86
- 3	Roher Kaffee	12,60	3,64
	Gebrannter Kaffee	2,80	3,90

II. Mit Borax versetzte Kaffee-Proben:

		Wasser %	Asche %
Probe 1	Roher (reiner) Kaffee	10,10	4,20
	Gebrannter Kaffee	10,90	4,22
- 2	Roher (reiner) Kaffee	12,08	3,50
	Gebrannter Kaffee	10,60	3,45

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich klar, dass aus dem Aschengehalte der Zusatz des Borax nicht nachweisbar ist. Ich habe auch selbst Versuche mit Boraxzusatz ausgeführt, indem ich den gebrannten Kaffee mit einer siedenden 5 %-igen Boraxlösung übergoss. Die Untersuchung einer derartig hergestellten Probe ergab:

	Wasser %	Asche %
Roher Kaffee	10,80	3,90
Reiner gebrannter Kaffee	2,30	4,20
Gebrannter und verfälschter Kaffee (24 Stunden nach dem Trocknen gewogen)	11,65	4,05

[1]) König, Chemische Zusammensetzung d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, S. 255.
[2]) Guareschi, Enciclopedia di chimica. Supplemento.
[3]) Polli, Caffè, The, ecc. Milano. Dumolard 1885.
[4]) W. Blyth, Foods, their composition and analysis. London 1882.

Hieraus ergiebt sich, dass der Aschengehalt des verfälschten Kaffees geringer ist, als der des unverfälschten. Die obigen Zahlen beziehen sich auf die Zusammensetzung, welche die Probe 24 Stunden nach dem Trocknen des Kaffees zeigte; in den nachfolgenden Tagen nahm das Gewicht des Wassers etwas ab, blieb aber noch über 10 %.

Weit praktisch verwerthbarer für den Nachweis der Fälschung ist, wie die oben angeführten Zahlen zeigen, die Bestimmung des Wassergehaltes. Wenn ein gebrannter Kaffee über 4 % Wasser enthält, muss man immer einen betrügerischen Zusatz vermuthen, nach Villiers und Collin[1]) soll sogar ein gebrannter guter Kaffee nie mehr als 3 % Wasser enthalten.

Das sicherste Verfahren, um nicht nur die Anwesenheit des Borax zu erkennen, sondern auch den wahrscheinlichen Zusatz von Wasser nachzuweisen (da der Borax nur, um diesen Betrug zu verdecken, zugesetzt wird), ist aber der Nachweis des Borax selbst. Zu diesem Zwecke genügt es, 4—5 g des zu prüfenden Kaffees zu mahlen und in einem Platintiegel zu veraschen. Schon das Aussehen der Asche lässt die Anwesenheit des Borax erkennen, da in diesem Falle die Asche eine dichte, glasartige und glänzende Masse darstellt. Lässt man verdünnte Salzsäure auf die Asche einwirken, so wird die Borsäure in Freiheit gesetzt und man kann dann in dieser sauren Lösung durch Kurkumapapier und, nachdem eine kleine Menge der Lösung in einer Schale eingedampft und mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt worden ist, durch die Flammfärbung die Gegenwart von Borsäure in der Asche mit Sicherheit nachweisen, in welchem Falle man dann zweckdienlich zur Bestimmung des Wassergehaltes schreitet.

Schneller kann man in der Praxis auch die Borsäure in dem Kaffeeaufgusse nachweisen und sich auf den Nachweis der Anwesenheit des Borax beschränken. Dazu genügt es, 250 ccm des Aufgusses einzudampfen und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Reaktionen auf Borsäure auszuführen.

Ich habe bei der Untersuchung von 12 Kaffeeproben bei zwei Proben eine Verfälschung durch Borax- und Wasserzusatz nachgewiesen und ergiebt sich hieraus, dass man bei der Kontrolle des Verkehrs mit Kaffee, namentlich bei den billigeren Sorten, auch auf diese neue Art der Verfälschung sein Augenmerk richten muss.

Referate.

Forense Chemie.

A. Gautier: Vorkommen, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei den Thieren. — Compt. rend. 1899, **129**, 929 und 1900, **130**, 284—291.

Verf. weist nach, dass die Schilddrüse und in geringerer Menge die Thymusdrüse, die Haut und selbst das Gehirn gewisser Thiere, von denen Hammel, Kalb und Schwein untersucht wurden, normalerweise Arsen enthalten, und zwar in Form jodirter

[1]) A. Villiers et Collin, Traité des altérations et falsifications alimentaires. Paris 1900.

Nukleïnkörper. Weitere Untersuchungen an Thieren und Menschen ergaben, dass sich in 100 g frischer Organe folgende Arsenmengen finden: Schilddrüse 0,75 mg, Milchdrüse 0,13 mg, Gehirn sehr wechselnde Mengen oder fehlend, Thymusdrüse merkliche Mengen, nicht bestimmt, Borsten, Haare, Hörner, Haut, Milch und Knochen Spuren von Arsen.

Arsenfrei wurden gefunden: Leber, Milz, Nieren, Muskeln, Hoden, Samenflüssigkeiten, Hypophyse, Pankreasdrüse, Magen- und Darmschleimhaut, Lymph- und Speicheldrüsen, Nebennieren, Ovarien, Uterus, Knochenmark, Blut, Harn und Fäces. Die Ausscheidung des Arsens aus dem Thierkörper erfolgt durch die Abstossung der Hornsubstanzen, wie Haare und Klauen u. s. w. Mit den Verdauungsprodukten werden nur Spuren ausgeschieden. Das Arsen stammt aus den dem Thierkörper zugeführten Nahrungsmitteln, die mit Ausnahme von Brot und Fleisch meist geringe Mengen davon enthalten. Ein menschlicher Körper im mittleren Gewicht von 68 kg enthält höchstens $^{24}/_{100}$ mg Arsen, die sich hauptsächlich in der Schilddrüse, den Milchdrüsen und in der Haut finden. Wird bei der Verwesung einer Leiche diese Menge über die ganze Körpermasse vertheilt, so ist der Nachweis des Arsens nicht mehr möglich. *C. Mai.*

D. Scherbatscheff: Ueber die Dauer der Ausscheidung des Arsens in gerichtlich-chemischer Beziehung. — Vierteljahresschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1900, **19**, 233—262.

Verf. hat eine Reihe von Versuchen an Hunden und Kaninchen ausgeführt, aus denen er folgende Schlüsse zieht:

Arsen bleibt selbst nach therapeutischen Dosen lange im Organismus, besonders im Gehirn und in den Knochen; die längste beobachtete Zeit betrug 160 Tage. Die Dauer der Ausscheidung des Arsens aus dem Organismus hängt hauptsächlich von der ganzen, dem Organismus zugeführten Dosis ab; wenn z. B. die Gesammtdosis nicht grösser als 0,03 g war, so hörte die Ausscheidung ungefähr nach 70 Tagen auf. Der Harn hört früher auf Arsen auszuscheiden, als dieses in Gehirn und Knochen zu verschwinden beginnt. Gewöhnlich lässt sich eine Zunahme des Gewichtes der Versuchsthiere erkennen, sowohl bei subkutanen Injektionen, als auch beim Einführen des Arsens mit dem Futter. Länger als in den anderen Organen bleibt Arsen im Gehirn und den Knochen; nach kurzem Einführen von Arsen bleibt es am längsten im Gehirn, bei längerem Gebrauch meist in den Knochen.

Ein und dieselbe Arsenmenge wird bei verschiedenen Thieren nicht gleich schnell ausgeschieden; bei Kaninchen schneller als bei Hunden, doch kann man hierbei die Dauer der Ausscheidung nicht als entgegengesetzt proportional der Grösse des Thieres betrachten. So wurden 0,02 g Arsen bei einem Kaninchen in 120 Tagen ausgeschieden, während eine entsprechende Arsenmenge bei einem Hunde in 160 Tagen noch nicht ausgeschieden war. Die Dauer der Ausscheidung hängt von der Gesammtmenge des eingeführten Giftes ab, ist ihr jedoch nicht proportional. Aus den Thierversuchen lässt sich nicht direkt auf die Ausscheidungsdauer bei anderen Thieren und besonders beim Menschen schliessen.

Zum Nachweise des Arsens benutzte Verf. das Verfahren von Igefsky und Nikitin (Zeitschr. f. allgem. Hyg. u. gerichtl. Med. 1896, 1) durch Zerstörung der bei 100—115° getrockneten Organe mit etwa der 10-fachen Menge Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben, wobei zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit 2—3 Tage erforderlich waren; letztere wurde direkt im Marsh'schen Apparate geprüft. *C. Mai.*

C. Stich: Ueber die Bildung gasförmiger Phosphorverbindungen bei der Fäulniss. — Mittheilungen über einige während des Jahres 1898 im analytischen Laboratorium der Krankenhausapotheke zu Leipzig ausgeführte Arbeiten. Leipzig, S. 22—34.

Die Entstehung gasförmiger Phosphorverbindungen als Produkt der Fäulniss phosphorhaltiger organischer Substanzen ist ebenso oft behauptet, wie bestritten worden, weshalb Verf. diese Frage zum Gegenstand zweier Versuchsreihen machte. Die Versuche der ersten Reihe waren so gewählt, dass bekannte Eiweissverbindungen, wie Pepton, Kaseïn, Kaseïnnatrium, Nukleïn, Proteïn, Lecithin, Protagon, die organisch gebundenen Phosphor enthalten, von Bakterien zerstört wurden, wobei bac. coli commun. und faulender Pankreassaft als Eiweisszerstörer dienten.

Die gasförmigen Produkte enthielten keine Phosphorverbindungen, und die Fäulnissrückstände keine niederen Oxydationsstufen des Phosphors, wohl aber liess sich in letzteren bei der Kaseïn-, Nukleïn-, Lecithin- und Protagonfäulniss Phosphorsäure nachweisen.

In der zweiten Versuchsreihe wurden eine Anzahl thierischer und pflanzlicher Körper, wie breiig zerkleinerte Schleihen, menschliches Gehirn, Kartoffelbrei mit verschiedenen Zusätzen, Presshefe, Erdnusspresskuchen u. s. w. der Fäulniss bei 37°, in einigen Fällen bei 50—60°, überlassen und die entwickelten Gase entweder in Silbernitrat, Bromwasser oder rauchende Salpetersäure geleitet.

Hierbei konnte der Beweis erbracht werden, dass in der That phosphorhaltige Gase bei gewissen Fäulnissvorgängen entstehen. Bei den geringen Mengen der erhaltenen Phosphorverbindungen war eine genauere Untersuchung dieser Gase nicht möglich, auch konnten die Bedingungen, die gegeben sein müssen, um Phosphor in den Fäulnissgasen zu erhalten, nicht allgemein erkannt werden. Der qualitative Nachweis des Phosphors in den Fäulnissgasen erfolgte durch die Dussard-Blondlot'sche Reaktion, die Verf. in der Weise modificirte, dass er den Silberniederschlag in einem Asbestfilterrohr sammelte, einen Strom reinen Wasserstoffes unter schwachem Erwärmen hindurchleitete und die Wasserstoff-Flamme spektroskopisch untersuchte.

Zur Entwickelung des Wasserstoffes erwies sich am besten das aus Zinksulfat in alkoholischer Lösung elektrolytisch abgeschiedene Zink oder auch chemisch reines Eisen, das durch Reduktion des Oxalates gewonnen wird.

Zur Erzielung eines absolut reinen Wasserstoffes und einer völlig farblosen Flamme muss dieser vor dem Eintritt in das Asbestfilterrohr eine U-Röhre passiren, die mit 3%-iger Silbernitratlösung getränkte Glaswolle enthält; nach dem Austritt aus dem Asbestfilterrohr muss das Gas noch über Aetzkali geleitet werden, bevor es zur Entzüdung gelangt.

Die Befunde des Verf. zeigen uns, dass nur mehr der Nachweis elementaren Phosphors als Beweis einer Phosphorvergiftung gelten darf, und dass der Dussard-Blondlot'schen Reaktion, d. h. dem Auffinden niederer Oxydationsstufen des Phosphors nur der Werth einer Bestätigung bei gleichzeitigem Vorhandensein freien Phosphors zukommt. *C. Mai.*

O. Linde: Die maassanalytische Bestimmung der Alkaloïde. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 102—135.

Stärkere Lösungen als $^1/_{10}$ normale sind für Alkaloïdtitrationen nicht gut verwendbar, da meist nur geringe Mengen zu bestimmen sind und die durch Ablesungs

fehler bedingten Abweichungen bei dem hohen Aequivalentgewicht der Alkaloïde recht wesentlich sein können. Schwächere als $^1/_{100}$ normale Lösungen haben den Nachtheil, die Flüssigkeitsmenge zu sehr zu vergrössern, was auf die Genauigkeit der Titration von schädlichem Einfluss ist. Das zu verwendende destillirte Wasser muss möglichst rein und völlig neutral sein; eventuell ist es durch Kochen mit Alaun und Kaliumpermanganat, Filtriren und Abdestilliren aus Glasretorten zu reinigen. Man prüft es auf Neutralität, indem man 50 ccm davon mit ätherischer Jodeosinlösung schüttelt. Wird es hierbei schwach geröthet, so muss 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure zur Entfärbung genügen, ist es farblos geblieben, so soll 1 Tropfen $^1/_{100}$ N.-Kalilauge deutliche Röthung erzeugen.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Indikatoren, da von ihrer Empfindlichkeit die Genauigkeit der Titration zum grössten Theil abhängt. Auf Grund umfangreicher Versuche über die Empfindlichkeit der Indikatoren in Wasser, über den Einfluss von Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther auf ihre Empfindlichkeit, sowie den Einfluss der Wassermenge und der Temperatur, kommt Verf. zu dem Schlusse, dass man nicht mehr Indikator verwenden soll, als eben erforderlich ist, dass man die zum Lösen der zu titrirenden Substanz nöthige Flüssigkeitsmenge auf ein möglichst geringes Maass beschränken, und dass man bei gewöhnlicher Temperatur titriren soll. Als die zweckmässigste Art der Anwendung hat sich ergeben: Jodeosin, in Wasser mit Aether überschichtet. Fluoresceïn und Galleïn, in Wasser mit Aether überschichtet oder in Alkohol. Luteol, in Wasser oder Alkohol; Aether und Chloroform zu vermeiden. Phenacetolin, in Alkohol, fast ebenso in Wasser. Lakmoïd, in Alkohol, weniger gut in Wasser mit oder ohne Aetherzusatz. Kochenille, in Wasser oder Alkohol. Fernambukholztinktur, Kampecheholztinktur, Hämatoxylin, Brasilin, Azolitmin, Lakmustinktur in Wasser. Phenolphtaleïn und Rosolsäure, in Wasser; Aether und Chloroform zu vermeiden. Kongoroth, in Wasser, Aether zu vermeiden. Methylorange, in Wasser. Dimethylamidoazobenzol, in Wasser; Aether, Chloroform und Petroläther zu vermeiden. Tropäolin, in Wasser. Kurkumatinktur und Poirrier's Blau sind unbrauchbar. Die Reihenfolge der Indikatoren entspricht dem Grade ihrer Empfindlichkeit bei der bezeichneten Anwendungsart. *C. Mai.*

C. Kippenberger: Die quantitative Bestimmung der Alkaloïde mittelst titrirter Jodlösung. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 135—148.

Verf. hat seine früheren diesbezüglichen Untersuchungen noch auf Koffeïn und Akonitin ausgedehnt und erörtert nochmals die Einwendungen von M. Scholtz, die er auf Grund der angeführten Untersuchungsergebnisse für widerlegt erachtet. Er giebt indessen zu, dass das Verfahren der titrimetrischen Bestimmung der Alkaloïde in Form ihrer Jodverbindung nicht zu den besten analytischen Methoden zu zählen ist. Seine ursprüngliche Aufgabe, die Zerstreuung der in der früheren Litteratur vertretenen falschen Ansicht, dass bei der Einwirkung von Jod auf Alkaloïdsalze glatt zwei Aequivalente Jod auf ein Molekül Alkaloïdsalz verbraucht werden, glaubt Verf. gelöst zu haben. *C. Mai.*

M. Scholtz: Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloïde mittelst titrirter Jodlösung. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 301—304.

Verf. hält seine gegen das Alkaloïdtitrationsverfahren von Kippenberger (Vergl. das vorstehende Referat) erhobenen Einwände im vollen Umfange aufrecht und von Letzterem für keineswegs widerlegt. Er betont, dass seine Kritik allerdings nicht

erforderlich gewesen wäre, wenn Kippenberger nicht erst jetzt, sondern von vornherein die Mangelhaftigkeit seines Verfahrens als analytische Methode zugegeben hätte. *C. Mai.*

D. Vitali und **C. Stroppa:** Zur Erkennung des Koniins in Vergiftungsfällen. — Boll. chim. farm. 1900, **39**, 221—223.

Die Verff. haben festgestellt, dass beim Destilliren einer 1%-igen Lösung von Koniinacetat bezw. Tartrat keine Spur des Alkaloïdes in das Destillat übergeht. Beim Ausschütteln mit Aether nach Stas-Otto gehen dagegen beträchtliche Mengen Koniin schon aus der saueren Lösung in die Ausschüttelungsflüssigkeit über. Zur Trennung des Koniins von färbenden Verunreinigungen und Ptomaïnen schüttelt man zuerst die sauere und die alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, entzieht den Ausschüttelungen das Koniin mit essigsauerem Wasser, macht dies mit Baryumhydroxyd alkalisch und schüttelt mit Petroläther aus, der das Koniin aufnimmt. Beim Abdampfen färben sich wässerige Koniinsalzlösungen stets braun; um dies möglichst zu vermeiden, wird die sauere Alkaloïdlösung am besten mit Bleiacetat versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei das Bleisulfid die färbenden Substanzen mit niederschlägt. Der Geruch des Koniins ist für seine Erkennung sehr charakteristisch und noch in einer Verdünnung von 1:100000 beim Erwärmen wahrnehmbar. Mischt man einige Tropfen einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 200 g koncentrirter Schwefelsäure mit etwas Koniin, so geht die grüne Farbe in Violett über, das bei Zusatz von mehr Schwefelsäure unverändert bleibt. Auch der weisse Niederschlag mit Nessler's Reagens, sowie die Trübung, die durch Trichloressigsäure in nicht zu verdünnten Koniinlösungen erzeugt wird, können zur Erkennung dienen; letztere Trübung verschwindet auf Zusatz eines Ueberschusses von Trichloressigsäure, und beim Verdampfen in gelinder Wärme bleibt ein Rückstand, worin unter dem Mikroskope Büschel von Krystallnadeln zu sehen sind.

Charakteristisch sind auch die physiologischen Wirkungen des Koniins; sehr verdünnte Lösungen tödten rasch die gewimperten Infusorien, die sich in Wasser bilden, worin Haferkerne einige Tage eingeweicht wurden. *C. Mai.*

St. Minovici: Eine charakteristische Reaktion auf Pikrotoxin. — Vortrag, gehalten auf dem 4. internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Paris 1900. Sonderabdruck Bukarest 1900.

Eine Spur Pikrotoxin wird mit einem Tropfen Schwefelsäure behandelt und nach zwei Minuten, nachdem die Safranfarbe deutlich eingetreten ist, ein Tropfen einer 20%-igen Lösung von Anisaldehyd in absolutem Alkohol zugefügt. Die einzelnen Fragmente umgeben sich dabei mit einer indigovioletten Zone, deren tiefe Färbung allmählich in Blau übergeht. Das Reagens ist auch für verdünnte Lösungen in Chloroform, Alkohol und Wasser empfindlich, doch ist es hierbei durch Erwärmen zu unterstützen. In einem Glasschälchen werden 2 bis 3 Tropfen der betr. Pikrotoxinlösung mit 2 Tropfen Schwefelsäure und nach einer Minute mit einem Tropfen Anisaldehydlösung versetzt. In der Kälte entsteht keine Färbung, sie ensteht aber sehr deutlich beim Erwärmen auf 80° im Wasserbade; in einer Lösung 1:2000 ist sie noch sehr tief, bei 1:5000 noch sichtbar, von rothviolett bis blassroth.

Auch mit anderen Alkaloiden und Glykosiden giebt Anisaldehyd Reaktionen; mit Konvolvulin roth, nach 2 bis 3 Minuten schön kirschroth; mit Saponin zuerst rothbraun, später schwarz, violett durchscheinend; mit Akonitin sofort blassrosa; mit Veratrin blutroth, beim Erwärmen in Indigoblau übergehend. *C. Mai.*

C. Kippenberger: Bemerkungen zur quantitativen Ermittelung des Chloralhydrates und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 81—100.

Die quantitative Bestimmung des Chloralhydrates beruht auf seiner Zerlegung mit titrirter überschüssiger Kalilauge nach der Gleichung:

$$CCl_3CH(OH)_2 + KOH = CHCl_3 + HCOOK + H_2O.$$

Die überschüssige Kalilauge kann aber weiter auf das gebildete Chloroform einwirken: $CHCl_3 + 3\,KOH = 3\,KCl + 2\,H_2O + CO$. Die Ergebnisse müssen also zu hoch ausfallen, wenn der überschüssigen Kalilauge Gelegenheit geboten ist, im Sinne letzterer Gleichung auf das Chloroform einzuwirken. Verf. prüfte deshalb zunächst die Fragen: Geht die Zerlegung des Chloralhydrates durch verdünnte Alkalilaugen in Chloroform und Alkaliformiat bei gewöhnlicher Temperatur schnell oder langsam vor sich, und wirken stark verdünnte Laugen auf Chloralhydrat, namentlich aber auf Chloroform ebenfalls ein? Die diesbezüglichen Versuche ergaben, dass Alkalilauge auf Chloralhydrat wie auch auf das daraus entstehende Chloroform zweifellos einzuwirken vermag, dass aber dieser Einfluss bei der titrimetrischen Bestimmung wässeriger Chloralhydratlösungen mit titrirter Kalilauge unter normalen Verhältnissen keine wesentliche Fehlerquelle bedingt, wenn die Operation bei gewöhnlicher Temperatur und möglichst ohne Unterbrechung ausgeführt wird. Die Alkalilauge soll dabei nicht verdünnter als $^1/_5$-normal sein, da bei Verwendung stärker verdünnter Laugen die Einwirkung des Alkalis auf das Chloralhydrat nur langsam stattfindet und Wärmezufuhr verlangt. In der Wärme aber findet zwischen Chloroform und Alkali energische Einwirkung statt.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Chloralhydrat oder Chloroform ist dieses Verfahren weniger geeignet und benutzt man hierzu besser die Reaktion mit Fehling'scher Lösung, wobei 100 Theile Kupfer 130,02 Chloralhydrat oder 93,84 Chloroform entsprechen, oder man erhitzt nach Vortmann mit Kalilauge und Permanganat im Druckfläschchen, setzt nach dem Erkalten Jodkalium und Salzsäure zu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

In der gerichtlichen Praxis geschieht die Isolirung des Chloralhydrates aus organischen Substanzen, Leichentheilen u. s. w. gewöhnlich durch Destillation der mit Magnesiumoxyd versetzten Objekte mit Wasserdampf. Verf. stellte fest, dass die Zersetzung des bei der Zerlegung des Chloralhydrates gebildeten Chloroforms durch Magnesiumoxyd zwar nicht gross, doch immerhin zu berücksichtigen ist. Bei Verwendung von Calciumoxyd an Stelle von Magnesia ist diese Zersetzung als beträchtlich anzusehen. Zum Nachweis der gesammten, in dem betreffenden Untersuchungsobjekt enthaltenen Chloralhydratmenge genügt es deshalb nicht, das durch Destillation daraus gewonnene Chloroform zu bestimmen, es muss vielmehr auch diejenige Chloroformmenge, die durch Einwirkung der Magnesia zersetzt wurde, ermittelt werden; Verf. benutzt hierzu das bei dieser Chloroformzersetzung auftretende Kohlenoxyd, indem er es in erwärmte Palladiumchlorürlösung leitet und das ausgeschiedene Palladium wägt.

Ein in einem Wasserbade liegender Kolben dient zur Aufnahme des mit überschüssigem Magnesiumoxyd versetzten, breiförmigen Untersuchungsobjektes und ist einerseits mit einer mit Kalilauge beschickten Woulf'schen Flasche, die die Zuführung kohlensäurefreier Luft ermöglicht, verbunden und steht andererseits mit einem Kühler und dieser wieder mit einer Woulf'schen Flasche in Verbindung. Beim Erhitzen destillirt Chloroform in die letztere; die Gase passiren dann eine mit Schwefel- oder

Salzsäure 1 : 1 halbgefüllte Waschflasche, um von basischen Produkten, Ammoniak etc. befreit zu werden, und treten dann in eine mit Palladiumchlorürlösung gefüllte Kugelröhre, die nach Art der Lunge'schen 10 Kugelröhren geformt und mit einem Glasmantel, der Zu- und Abfluss von heissem Wasser gestattet, umgeben ist. An diese schliesst sich ein Aspirator. Die Palladiumchlorürlösung muss vor Beginn der Operation schon erwärmt sein. In Fällen, bei denen es sich um grosse Kohlenoxydmengen handelt, reicht die Palladiumchlorürmenge in der Kugelröhre nicht aus, wenn man eine Lösung davon in reinem Wasser benutzt, man erhöht daher dessen Löslichkeit durch Zusatz gleicher Theile Kaliumchlorid durch Bildung einer Doppelverbindung. Das ausgeschiedene Palladium wird im Allihn'schen Rohr gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, nach dem Trocknen kurze Zeit im Wasserstoffstrom erhitzt und nach dem Erkalten im Luftstrom gewogen. 100 Theile Palladium entsprechen 26,42 Kohlenoxyd, 156,02 Chloralhydrat, oder 112,60 Chloroform. Die hierdurch gefundene Chloralhydratmenge ist dann der bei der Destillation erhaltenen und auf Chloralhydrat berechneten Menge Chloroform zuzuzählen.

Die Bestimmung des Bromoforms geschieht in analoger Weise; ebenso ist der Apparat auch zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blute geeignet. *C. Mai.*

G. Candussio: Ueber ein neues Reagens auf Phenolverbindungen. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 299—301.

Das Reagens besteht aus einer 1 %-igen Lösung von Kaliumferricyanid mit 10 bis 20 % Ammoniak. Seine Empfindlichkeit wurde an etwa 20 Phenolverbindungen geprüft: I. Durch tropfenweises Versetzen der Phenolverbindung mit dem Reagens; II. durch Eingiessen der Phenollösung in einen Ueberschuss des Reagenses; III. durch tropfenweises Versetzen der mit Natronlauge alkalisch gemachten Phenollösung mit dem Reagens. Es wurden u. A. folgende Reaktionen erhalten: Phenol 1 : 100, I braune Trübung, III goldgelbe, hierauf braune Färbung. Phenol 1 : 1000, I keine Reaktion, II braune Färbung. β-Naphtol 1 : 200, I orangegelbe Färbung. α-Naphtol, I schwarzviolette, nach einiger Zeit verschwindende, auf Zusatz des Reagenses wieder erscheinende Färbung, bis 1 : 50000 bemerkbar. Kreosot 1 : 100, I braune, rasch verblassende Färbung, zuletzt gelb; II stark braun, später schmutzig gelb; III braune verblassende Färbung, später gelb mit grüner Fluorescens. Morphin 1 : 100, I gelben, dann weissen pulverigen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag; III goldgelbe Färbung. Resorcin 1 : 100, I braun, dann gelb, bis 1 : 50000 bemerkbar. Brenzkatechin 1 : 100, I grüne Färbung, mit Ueberschuss gelb; II braun. Hydrochinon 1 : 100, I gelbbraun, nach 24 Stunden schwarz; III 1 : 100000, mit einem Tropfen goldgelbe Färbung, dann Entfärbung, mit Natronlauge rosaroth. Pyrogallol 1 : 100, I goldgelb, dann gelb; II goldgelb, dann braun, nach 24 Stunden dunkelroth. Gallussäure 1 : 100, I karmoisinroth, dann grün, gelb und braun. Gerbsäure 1 : 100, lebhaft roth, dann tiefbraun, 1 : 10000, I und III orangegelb, dann goldgelb, II braun, dann goldgelb. *C. Mai.*

C. Ipsen: Ein weiterer Beitrag zum spektralen Blutnachweis. — Vierteljahresschr. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätsw. 1900, **19**, 1—9.

Verf. fand in einer 5—10 %-igen alkoholischen Lösung von Kaliumacetat ein gutes Lösungsmittel für den Blutfarbstoff, sowohl für frisches, wie altes Blut und solches, das hohen Hitzegraden ausgesetzt war. Das Blutroth geht in Form des alkalischen Hämatins beim Digeriren bei 38—40° in Lösung und lässt sich durch Reduktion mit Schwefelammonium in reducirtes Hämatin überführen. Die Lösung ist dichroitisch,

bei auffallendem Licht dunkelbraunroth, bei durchfallendem Licht in dickeren Schichten granatroth, in dünneren Schichten olivgrün; bei weitergehender Verdünnung erscheint die alkoholische Lösung strohgelb. Das Spektrum zeigt ein breites dunkeles, nicht sehr scharf abgegrenztes Band zwischen C und D, näher an D, und bei steigender Koncentration über D nach E hinausreichend. *C. Mai.*

Dawydow: Zur Frage über die Florence'sche Reaktion auf Spermaflecken. — Pharm. Centralh. 1900, **41**, 257—259.

Die Florence'schen Krystalle sind sehr unbeständig. Wenn man sie von dem gleichzeitig damit sich bildenden amorphen Niederschlag mechanisch trennt, in Wasser löst und einen kleinen Ueberschuss des Florence'schen Reagenses in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche zusetzt, so entstehen in der rothbraunen Flüssigkeit schon nach einigen Sekunden silberglänzende Krystalle. Ueberlässt man die Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe, so sammelt sich am Boden ein grüner Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus charakteristischen bräunlichen, ziemlich langen und breiten einzelnen oder gekreuzten Krystallen besteht. Diese verschwinden allmählich, indem sich Jod verflüchtigt. Nach abermaligem Zusatz des Reagenses erscheinen sie wieder und dieses Verschwinden und Wiederherstellen kann mehrere Male wiederholt werden, bis endlich ein Punkt eintritt, wo auch auf erneuten Zusatz des Reagenses die Krystalle sich nicht mehr bilden. Um die Krystalle ohne Veränderung aufbewahren zu können, ist es nothwendig, sie in kleine Glasröhrchen von 4—5 mm Länge und 1—2 mm Dicke, oder besser in kleine Gefässchen mit planparallelen Wänden einzuschmelzen, worin sie sich Monate lang halten. Auch in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche hält sich die grüne Florence'sche Krystallmasse unter der rothbraunen Flüssigkeitsschicht, woraus sie sich ausschied, mehrere Monate lang.

Verf. konnte die Florence'schen Krystalle nicht nur aus menschlichem Sperma, sondern auch aus Auszügen pflanzlicher Geschlechtsorgane erhalten. *C. Mai.*

Dawydow: Zur Frage über die Florence'sche Reaktion auf Spermaflecken. — Pharm. Centralh. 1900, **41**, 407—411.

Verf. hat seine Versuche (Vergl. das vorstehende Referat) über die Einwirkung des Florence'schen Reagenses auf Auszüge aus den verschiedensten Pflanzentheilen fortgesetzt und auch die bei der Florence'schen Reaktion entstehenden Krystalle näher untersucht, zu deren Herstellung in grösserer Menge er sich hauptsächlich eines Auszuges aus getrockneten Hollunder- und Kamillenblüthen, sowie der Blüthenkörbchen von Taraxacum bediente. Auch aus Häringslake sind die Krystalle in ziemlich grosser Menge und reinem Zustande zu erhalten. Aus den Florence'schen Krystallen wurde schliesslich ein alkalisch reagirender Körper erhalten, der sich durch Analyse seines Platindoppelsalzes als Cholin erwies, das also als diejenige Substanz anzusehen sein dürfte, die die Florence'sche Reaktion erzeugt.

Für die gerichtlich-chemische Praxis ist es von Wichtigkeit, dass bei der Untersuchung von Wäschestücken auf Spermaflecken auch dann eine positive Florence'sche Reaktion erhalten werden kann, wenn die betr. Flecken nicht von Sperma, sondern von Häringslake und von wässerigen Auszügen vieler Blüthen, wie Kamillen, Hollunder oder von Mutterkorn herrühren. *C. Mai.*

Th. Posner: Fortschritte auf dem Gebiete der Toxikologie. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 635—539.

Mehl und Backwaaren.

Remy: Lässt das Korngewicht Rückschlüsse auf den Stickstoffgehalt der Getreidefrucht zu? — Blätter für Gersten-, Hopfen- und Kartoffelbau 1900, 2, 28—35.

Der Verf. weist an der Hand der bezüglichen Litteratur nach, dass bestimmte Beziehungen zwischen Korngewicht und Stickstoffgehalt bei den Getreidefrüchten nicht bestehen. *A. Hebebrand.*

A. Golunsky: Beiträge zur Frage über die Resorptionsfähigkeit des Buchweizen- und des Hirsebreies seitens eines gesunden Menschen. — Inaug.-Dissertation aus dem hygienischen Institute zu Moskau, 1898, 224 Seiten.

Verf. leitet die Arbeit mit folgendem russischen Sprichworte ein: „Brei ist unsere Mutter“, woraus ersichtlich ist, wie wichtig diese Speiseart dem russischen Volke ist. Der Brei fehlt fast keinen Tag auf dem Tische sowohl des russischen Bauern, wie des Fabrikarbeiters, des Soldaten u. s. w. Einer der Hauptgründe, weshalb Verf. das vorliegende Thema zu seiner Dissertation gewählt hat, ist der Umstand, dass der Nährwerth des Buchweizen- und Hirsebreies nach zwei, in der russischen medicinischen Litteratur erschienenen Arbeiten ein sehr enormer ist; ja der Nährwerth des Hirsebreies ist nach den Arbeiten ein geringerer als der des Buchweizenbreies, obwohl der letztere an Eiweisssubstanzen ärmer ist als der erstere. Buchweizengrütze enthält nach Pillitz 4,08 % im Wasser lösliche und 6,47 % unlösliche Eiweisskörper; die Hirse enthält dagegen 1,18 % lösliche und 13,63 % unlösliche Eiweisskörper. Nach Sudakoff werden vom Stickstoffe des Buchweizenbreies 78,2 % resorbirt, vom Stickstoffe des Hirsebreies nach Kurtscheninow dagegen nur 43,4 %.

Die beiden ersten Kapitel der Arbeit enthalten Historisches über die Herkunft, die physikalischen Eigenschaften, die chemische Zusammensetzung und die Angaben verschiedener Autoren über die Resorptionsfähigkeit des Buchweizens und der Hirse. Verf. fand für Buchweizengrütze und Hirse verschiedener Herkunft im Mittel von je 5 Untersuchungen folgende Zusammensetzung:

Nähere Bezeichnung		Wasser %	Stickstoffsubstanz (Stickstoff × 6,25) %	Fett %	Stickstofffreie Extraktstoffe %	Rohfaser %	Mineralstoffe %
Buchweizengrütze (Kerne)	ungetrocknet	14,80	13,31	2,66	66,04	1,43	1,76
	getrocknet	—	15,63	3,11	77,50	1,69	2,07
Buchweizenhülsen	ungetrocknet	16,00	3,66	0,40	36,47	42,00	1,47
	getrocknet	—	4,37	0,48	43,40	50,00	1,75
Hirse	ungetrocknet	14,40	13,56	1,38	69,50	0,29	0,87
	getrocknet	—	15,85	1,62	81,17	0,34	1,02

Der Rohfasergehalt ist nach Henneberg und Stohmann bestimmt. Verf. weist darauf hin, dass der Gehalt an Stickstoffverbindungen in den von ihm untersuchten Hirsesorten — von denen eine aus dem Tula'schen, eine aus dem Orenburg'schen Gouvernement und 3 aus den Uralgebieten stammten — ein grösserer ist, als in den ausländischen. Auch bei vielen anderen in Russland gewachsenen Getreidearten tritt derselbe Fall zu Tage; so enthält z. B.

Weizen im Mittel nach König 13,89 % Stickstoffsubstanz, während russischer Weizen nach Skworkin 18,19 % enthält.

Hafer enthält im Mittel nach König 10,66 %, russischer Hafer dagegen nach Wolkow 17,75 % Stickstoffsubstanz.

Nach Bibra enthält schottländischer Roggen 1,90 %, deutscher Roggen 2,12 % und russischer Roggen 2,40 % Stickstoff.

Offenbar ist es so, wie Ljaskowsky sagt, dass je mehr nach Osten hin eine Getreideart gewachsen ist, desto grösser verhältnissmässig sein Gehalt an Stickstoffverbindungen ist.

Im 3. und 4. Kapitel ist die Art der Versuchsanstellung beschrieben. Verf. stellte die Nährversuche an 2 Soldaten an, die von Jugend auf an die beiden Breiarten schon gewöhnt waren. An beiden Versuchspersonen wurden gleichzeitig je 10 viertägige Versuche in folgender Weise angestellt: In der 1. und 7. Versuchsperiode bestand die Speise ausschliesslich aus dickem Buchweizenbrei; in der 2. und 9. Periode aus Hirsebrei. Da aber Brei nie ohne Butter genossen wird, so bekamen auch die Versuchspersonen je 70 g Butter täglich und in geringem Maasse Thee mit Zucker und Wasser. In der 3. Periode bekamen sie halbflüssigen Buchweizenbrei, in der 4. Periode halbflüssigen Hirsebrei. In der 5. Periode halbflüssigen Buchweizenbrei und Roggenbrot, soviel sie wollten; in der 6. Periode halbflüssigen Hirsebrei und Roggenbrot; in der 8. Periode ihre gewöhnliche gemischte Kost (Roggenbrot, Sauerkohlsuppe mit Fleisch) und dicken Buchweizenbrei; in der 10. Periode dieselbe gemischte Kost und Hirsebrei. Die Untersuchung der Speisen sowie der Stoffwechselprodukte geschah nach den üblichen Methoden.

Das letzte Kapitel enthält die Ergebnisse und ihre Besprechung. Resorbirt wurden nach den angestellten Versuchen aus dem Buchweizenbrei — dicken wie halbflüssigen — 69,38 % Stickstoff und 90,99 % Trockenrückstand; aus dem Hirsebrei 51,72 % Stickstoff und 90,61 % Trockenrückstand. Verf. kommt daher zu dem Schlusse, dass der Stickstoff des Hirsebreis vom menschlichen Organismus in viel geringerem Maasse resorbirt wird, als der des Buchweizenbreies.

Weder ausschliessliche Buchweizenbreikost noch Hirsebreikost ist im Stande, das Stickstoffgleichgewicht im menschlichen Organismus aufrecht zu erhalten; bei Roggenbrotzusatz vermag es Buchweizenbrei, Hirsebrei auch dann nicht.

Die Resorptionsfähigkeit des Trockenrückstandes ist bei beiden Breiarten die gleiche. *A. Rammul.*

T. F. Hanausek: Ueber die Griffigkeit der Mehle. — Oesterr. Chem. Ztg. 1900, 3, 54—55.

Der Verf. weist nach, dass die Angaben in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich", welche von der sogenannten „Griffigkeit" der Mehle handeln, für deren Beurtheilung nur der Praktiker zuständig sei, nicht zutreffend sind. Das Mehl ist „fein" (glatt) oder „griffig", je nachdem es bei seiner Herstellung durch glatte oder geriffelte Walzen gegangen ist. Der Laie kann diese beiden Mehltypen, die in Bezug auf die Reinheit ganz gleich sind, sofort beim Befühlen des Mehles zwischen den Fingern unterscheiden, und ebenso leicht lässt sich die Griffigkeit mit der Lupe und mit dem Mikroskope feststellen. Die glatten Mehle bestehen zum grössten Theile aus den einzelnen Zellen des Mehlkerns und aus den freien Inhaltskörpern desselben, die griffigen Mehle hingegen hauptsächlich aus Zellkomplexen. In der Praxis hat sich die Thatsache ergeben, dass die griffigen Mehle

einen leichter aufgehbaren Teig geben, während die glatten Mehle, bei denen das Heissmahlen leichter möglich ist, häufig ein unregelmässiges Verhalten beim Backen zeigen. *A. Hebebrand.*

W. Smith: Die Verwendung von Milch bei der Herstellung von Brot und Konditorwaaren. — Journ. Brit. Dairy Farmer's Assoc. 1899, **14**, 93—97; Experim. Stat. Rec. 1899, **11**, 478.

Der Verf. bespricht die Vortheile, welche mit der Verwendung von Magermilch an Stelle des Wassers verbunden sind. 280 Pfund Mehl geben mit 175 Pfund Wasser einen Teig, aus welchem sich 96 Vierpfundlaibe herstellen lassen, während bei Verwendung von 210 Pfund Magermilch 110 Vierpfundlaibe erhalten werden. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die procentige Zusammensetzung von Wasserbrot und Milchbrot. Zur Verwendung kam Magermilch mit 0,03 % Fett und 9 % Trockensubstanz.

	Wasser	Proteïn	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
Wasserbrot	39,36	7,31	0,12	52,59	0,33	0,29
Milchbrot	38,64	9,19	0,51	51,07	0,31	0,28

A. Hebebrand.

G. F. Heftler: Ueber Körnerbrot. — Wratsch 1899, **20**, 1522; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 41.

Das nach der Methode von Gelinck hergestellte Körnerbrot (Integralbrot) ist ein gut ausgebackenes Brot, das sich im Geschmack und in den sonstigen Eigenschaften wenig vom gewöhnlichen russischen Soldatenbrot unterscheidet. Die Verdaulichkeit dieses Brotes ist aber eine schlechte, indem bei den Versuchen des Verf. nur 2,13 % Eiweiss resorbirt wurden gegen 6,93 beim Soldatenbrot. Die Verdaulichkeit des letzteren ist aber auch nicht zufriedenstellend, da nur drei Viertel der Eiweisskörper zur Resorption gelangen. *A. Hebebrand.*

H. L. Russell: Fadenziehendes Brot und seine Ursache. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1898, 110—113; Exper. Stat. Rec. 1900, **11**, 565—566.

Bei Brot, welches 3 oder 4 Tage nach dem Backen klebrig und fadenziehend geworden war, wurde als Ursache dieser Erscheinung der Kartoffelbacillus (Bacillus mesentericus vulgatus) erkannt. Die Hitze im Innern des Brotes während des Backens ist nicht hoch genug, die Sporen dieses Bacillus zu vernichten. Die Infektion des Brotteiges ist auf unreine Hefe zurückzuführen. *A. Hebebrand.*

A. Juckenack: Beitrag zur Kenntniss des „fadenziehenden Brotes". — Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 73—81. Vergl. diese Zeitschr. 1899, **2**, 786.

Alberto Scala: Einige Bestimmungen zur Analyse des Brotes. — Staz. Sper. Agr. Ital. 1899, **32**, 489—498.

Bei der Analyse des Brotes müssen ausser der chemischen Zusammensetzung die physikalischen Eigenschaften bestimmt werden, damit man aus beiderlei Bestimmungen ein Urtheil über den Nährwerth des Brotes auch vom Standpunkte der Verdaulichkeit und Assimilirbarkeit erhält.

Zur Vervollständigung des analytischen Bildes sind die Bestimmungen der scheinbaren Dichte und des Wasseraufnahmevermögens erforderlich. Um die scheinbare Dichte zu bestimmen, schneidet der Verf. eine Scheibe Brot von $2^1/_2$ cm Dicke und lässt dieselbe an der Luft trocknen, bis der grösste Theil der Feuchtigkeit verdunstet ist; dann durchbohrt er mehrmals die Brotscheibe mit einem Stahlcylinder, der

an der einen Seite schneidet und, damit sämmtliche Cylinderchen das gleiche Volumen zeigen, sägt er sie mit parallelen Sägen. Hierauf bestimmt er den Durchmesser des Stahlcylinders und den Abstand der beiden parallelen Sägen und berechnet so die Oberfläche und das Volumen des Cylinders. Die Cylinderchen werden dann bei 100° C. ausgetrocknet und jedes derselben gewogen. Wenn man alsdann das mittlere Gewicht durch das Volumen dividirt, so hat man die scheinbare Dichte, welche ein Bild über das grössere oder geringere Aufgehen darthut. Das Wasseraufsaugevermögen bestimmt man, indem ein Stück Krume von 1 cm Dicke, 3 cm Höhe, 25 cm Breite in Wasser von 37° getaucht wird und darin ½ Minute bleibt. Nachdem das überflüssige Wasser abgetropft ist, legt der Verf. das feuchte Brot auf ein tarirtes Wägegläschen, schliesst dieses hermetisch und wägt. Auf diese Weise erfährt man die Wassermenge, welche in Procenten des trockenen Brotes aufgesogen wird. Darauf führt Verf. eine Reihe vollständiger Analysen von Brot aus Rom und der Provinz auf, indem er von diesen die Feuchtigkeit und die scheinbare Dichte bestimmt, sowie das Wasseraufsaugevermögen, die Gesammt- und lösliche Asche, die löslichen Stickstoffsubstanzen, die gesammten und die löslichen stickstofffreien Substanzen, das Fett, die Stärke, die Holzfaser, die löslichen Säuren, wie Milchsäure. Verf. schliesst aus seinen Analysen, dass man die Verdaulichkeit aus der scheinbaren Dichte und dem Wasseraufnahmevermögen und die Assimilirbarkeit aus der Menge der Holzfaser und den Nährwerth aus der Menge der Stickstoffsubstanzen und der anderen Mehlbestandtheile berechnen könne. Wenn seine scheinbare Dichte ungefähr 0,200 beträgt, wird ein Brot die denkbar grösste Verdaulichkeit haben; ein Wasseraufsaugevermögen von ca. 2,00 deutet auf hohe Assimilirbarkeit, ebenso wenn die Menge der Holzfaser nur etwa 0,20 % beträgt; und sehr nahrhaft wird das Brot sein, wenn es viel Eiweissstoffe enthält. *G. Paris.*

A. Nikitin: Die chemische Zusammensetzung und der Nährwerth der Gerste und ihrer Produkte. V. Brot. — Westnik obschtsch. gigieni 1899, 1526; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 73—74.

Die Untersuchung von käuflichem Gerstenbrot (I) und von vom Verf. aus demselben Mehle selbst hergestelltem (II) ergab die nachstehenden Zahlen in Procenten:

	Wasser	Gesammt-stickstoff-substanz	Reineiweiss nach Stutzer	Fett	Stickstoff-freie Extraktstoffe	Zucker	Rohfaser	Essigsäure	Asche
Brot I	37,98	8,81	8,82 (?)	0,25	—	—	0,72	0,39	1,02
Brot II	42,42	7,00	7,02 (?)	0,53	41,31	3,56	1,02	0,41	1,73

A. Hebebrand.

A. D. Ssokolow: Ueber die Güte der Maccaroni. — Wratsch 1900, **21**, 72; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 86.

Aus der Mittheilung ist hervorzuheben, dass die aus Weizenmehl und Wasser hergestellten Maccaroni nur den vierten Theil des im Weizenmehl vorhandenen Fettes enthalten, während im Uebrigen die Zusammensetzung der Maccaroni eine dem Mehlgehalte entsprechende sein soll. *A. Hebebrand.*

Patente.

L. Eug. Mouline in Vals-les-Bains, Ardèche: Verfahren zum Bleichen und Sterilisiren von Getreide. D.R.P. 109 212, vom 29. Juni 1898. — Patenbl. 1900, **21**, 551.

Das Verfahren besteht darin, dass das ungemahlene Getreide kurze Zeit in beinahe zum Kochen erhitztes Wasser, dem man eine geringe Menge einer flüchtigen Säure, z. B. Essigsäure, zugessetzt hat, getaucht wird.

Otto Schiller in Plauen i. V.: Verfahren zur Bildung von Backteig aus zum Theil auf trockenem, zum Theil auf nassem Wege gewonnenem Gut, bei welchem das mehlig geschrotene Getreide nach erfolgtem Abbürsten eingeweicht wird. D. R. P. 109877 vom 21. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 551.

Die ein- oder zweimal geschrotene Masse, welche durch Bürstenprocess von den frei gewordenen Mehltheilen getrennt wird und dann nur aus Schalen mit den übrigen noch daran haftenden Mehl- und Klebertheilen besteht, wird nach erfolgter Einweichung in eine Centrifuge gebracht und der Wirkung der Fliehkraft unterworfen. Hierbei spielt sich die Trennung der Mehl- und Klebertheile von den Schalen in der Weise ab, dass erstere durch die Fliehkraft durch die Trommelöffnungen nach aussen gerissen und hierdurch von den im Innern der Trommel bleibenden Schalen losgetrennt werden. Das abgeschleuderte Gut wird alsdann mit dem vorher abgebürsteten Mehl zu Teig verarbeitet.

B. Bellmas in Berlin: Verfahren zur Aufschliessung von Stärke. D.R.P. 110957 vom 22. 4. 97. — Patentbl. 1900, **21**, 924.

Man verrührt die Stärke mit 1- bis 3%-iger Säure, z. B. 2%-iger Schwefelsäure zu einer ziemlich dicken Milch und erwärmt diese 12 bis 14 Stunden auf 50—55,5°, im Durchschnitt 53°. Die Stärke geht hierbei in die lösliche Modifikation über, welche sich durch ihre Löslichkeit in kochendem Wasser sowie in kalter, verdünnter Alkalilauge, z. B. 2%-iger Natronlauge von 15°, von ähnlichen Umwandlungsprodukten der Stärke unterscheidet. Die bekannte ähnliche Aufschliessung von Stärke mit 7½- bis 15%-iger Säure bei 40° erforderte zur Vollendung der Reaktion 3 Tage Zeit, und es ging auch viel Stärke in der Form von Dextrin und Zucker in Lösung. Die aufgeschlossene Stärke wird mit Wasser ausgewaschen, centrifugirt und getrocknet. *A. Oelker.*

Zucker, Zuckerwaaren und künstliche Süssstoffe.

Otto Schönrock: Ueber die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur. (Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) — Zeitschr. Vereins deutsch. Rübenzucker-Ind. 1900, **37**, 413—434.

Bereits im Jahre 1896 war die Abhängigkeit der specifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur in dem Thätigkeitsbericht der Reichsanstalt nachgewiesen. Die Abhängigkeit wird ausgedrückt durch die Formel $[\alpha]_t = [\alpha]_{20} [1 - \delta (1 - 20)]$. Der Werth δ, der Temperaturkoefficient, war $= 0{,}000217$ angegeben worden. Der Verf. theilt jetzt die Versuche mit, welche zu diesem Werthe geführt haben. Die Ermittelung geschah für Natriumlicht bei Temperaturen zwischen 10° und 32° für nahezu normale Lösungen von reinem Zucker unter Berücksichtigung der Veränderung der Rohrlänge und der Ausdehnung der Zuckerlösungen. Es wird die Einrichtung der zu den Versuchen benutzten Polarisationsröhren, des Polarisationsapparates, der Lichtquelle und die Ausführung der Beobachtungen beschrieben. Das Endergebniss geht dahin, dass für nahezu normale Zuckerlösungen bei Temperaturen zwischen 10° und 32° die specifische Drehung $[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D\, 0{,}000217\,(t - 20)$ ist. *G. Sonntag.*

Stanislaus Epstein: Untersuchungen über das Dunkelwerden der Zuckerrübensäfte. — Arch. Hyg. 1899, **36**, 140—144. (Vergl. diese Zeitschrift 1899, **2**, 879.)

Frischer Rübensaft, welcher in Kölbchen mit Aether oder Chloroform oder Alkohol hineingepresst wurde, wurde dunkel gefärbt. Die Färbung konnte daher nicht durch Bakterien verursacht sein. Wurde der Saft in ein mit Oel gefülltes Kölbchen gepresst, so sank derselbe schnell zu Boden, und eine Dunkelfärbung trat nicht ein,

während sich in dem nur mit Saft gefüllten Kontrollkölbchen schon nach sehr kurzer Zeit die grauschwarze Farbe zeigte. Verf. erklärt daher die Färbung als Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs. Um festzustellen, ob die Oxydation vermittelst eines Enzyms vor sich gehe, wurde Rübensaft mit Blausäure versetzt. Er veränderte seine Farbe nicht. Die schmutziggraue Farbe trat erst ein, als die Blausäure mittelst durchgeleiteter Luft aus dem Saft vertrieben war. Von zwei Gährkölbchen wurde das eine mit frischem, das andere mit abgekochtem Saft gefüllt und dann beide mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Das mit dem frischen Saft gefüllte Kölbchen zeigte Gasbildung, das andere nicht. Die Wirkung der Enzyme wird durch Blausäure verhindert, sie tritt nach der Verflüchtigung der Blausäure wieder hervor. In dem mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten frischen Safte bewirken Enzyme die Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds, während in dem abgekochten Saft die Enzyme durch das Erhitzen zerstört sind. Verf. kommt daher zu dem Ergebniss, dass die Oxydation des Rübensaftes nicht durch Mikroorganismen, auch nicht durch direkte Einwirkung des Luftsauerstoffes verursacht wird, sondern durch Enzyme als Sauerstoffüberträger. Eine färbende Wirkung von Rübensaft auf Tyrosinlösung konnte Verf. nicht beobachten. *G. Sonntag.*

K. Andrlik und V. Staněk: Ueber die Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionssafte und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabriksbetrieb. — Zeitschr. Zucker-Ind. Böhmens. 1900, **24**, 52—60; Chem. Centrbl. 1900, I, 149.

Der mit Salzsäure angesäuerte Diffusionssaft wird etwa 24 Stunden mit Aether ausgezogen und nach Vertreibung des Aethers die Oxalsäure im Auszuge wie üblich gefällt. Auf die wirkliche Trockensubstanz des Diffusionssaftes berechnet, wurden 0,14 bis 0,99 % Oxalsäure ($C_2H_2O_4 . 2H_2O$) gefunden. Ihre Menge schwankt also in ziemlich weiten Grenzen. Auf Saft von 14° Bé berechnet, beträgt die Oxalsäure 0,02 bis 0,143 %. Für die Fabrikation ist das Auftreten der Oxalsäure, die im Saft an Alkalien gebunden vorkommt, insofern von Wichtigkeit, als bei der Scheidung durch Zersetzung der Alkalien diese im Safte verbleiben und den Hauptheil der sogen. bleibenden Alkalität bilden. Bei einer Alkalitätshöhe von etwa 0,1 % CaO in der ersten Saturation wird der Hauptheil der Oxalsäure als Kalksalz ausgeschieden. Bei geringerer Alkalität bleibt ein Theil in Lösung und scheidet sich dann in festen, schwer zu entfernenden Krusten in den Verdampfungskörpern ab. In die Syrupe und Melassen geht nur ein geringfügiger Theil über. Die Füllmassen enthalten bei richtiger Arbeit kaum nachweisbare Mengen Oxalsäure. *G. Sonntag.*

A. Gröger: Ueber die Geldausbeute aus der Rübe, sowie über die Zusammensetzung und Bewerthung der Rohzucker. — Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1900, **29**, 7—50.

Die Arbeit behandelt die Frage der Bewerthung der Rohzucker auf Grund des Rendements und stellt an der Hand eines grossen Zahlenmaterials die Grösse des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Ausbeutung der Rübe dar. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass das Bestreben, an Stelle des Aschenrendements ein solches nach Gesammt-Nichtzuckergehalt zu setzen, richtig und nothwendig sei und dass man die grösseren Analysendifferenzen, die sich hierbei infolge der Bestimmung des organischen Nichtzuckers aus der Differenz aller anderen Bestandtheile auf 100 ergeben, mit in Kauf nehmen solle. Für diesen Fall theilt Verf. die Berechnung des Faktors mit, welcher die beste Gewähr für eine gerechte Bezahlung des Rohzuckers zu bieten vermag. *G. Sonntag.*

A. J. Heerma van Voss: Ueber die Anwendbarkeit der Fluorverbindungen zur Verhinderung der Gährung auf der Diffusionsbatterie. — Zeitschr. Vereins deutsch. Zucker-Ind. 1900, **37**, 438—440.

Der Verf. hat Versuche angestellt über die gährungsverhindernde Wirkung von Fluoraluminium und Fluorammonium auf Rübenpresssaft, um insbesondere diejenigen Zusatzmengen des Antiseptikums zu ermitteln, welche am günstigsten wirken. Der Rübensaft wurde theils ohne jeden Zusatz, theils mit dem Antiseptikum und Milchsäurebacillen, theils mit Milchsäurebacillen ohne Zusatz versehen 30 Tage stehen gelassen und von 10 zu 10 Tagen auf seinen Gehalt an Invertzucker untersucht. Es zeigte sich, dass eine Menge von 300 mg Fluoraluminium auf 1 l noch nicht im Stande ist, die Invertzuckerbildung bei der Gährung zu hemmen. Das beste Resultat wurde erzielt bei Zusatz von 150 mg Fluorammonium auf 1 l. Bei grösserem Zusatz scheint das Fluorammonium selbst invertirend zu wirken. Es empfiehlt sich die Anwendung von 10—15 g Fluorammonium pro hl Saftabzug auf den Diffuseur durch Zugabe des Salzes zu den frisch gefüllten Schnitzeln in allen den Fällen, in welchen bisher auf andere Weise die Gährung auf der Batterie sich nicht hindern liess. Für eine dauernde Anwendung des Fluorammoniums ist dasselbe leider zu theuer. *G. Sonntag.*

A. Schott: Ueber die Anwendbarkeit des Formaldehyds zur Verhinderung der Zersetzung von Zuckerlösungen. — Zeitschr. Verein deutsch. Zucker-Ind. 1900, **37**, 434—437.

Die Versuche mit Syrupen, welche durch Milch- und Buttersäurebacillen inficirt waren, ergaben, dass Formaldehyd auch bei einer Koncentration von 1 : 1000 nur sehr unwesentlich hemmend auf die Entwickelung der vorhandenen Pilze gewirkt hatte. Für die Hemmung der Gährung in der Zuckerfabrikation ist daher das Formalin wenig geeignet. *G. Sonntag.*

Iwan Schukow: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Zuckers in Lösungen von Nichtzucker. — Zeitschr. Vereins deutsch. Zucker-Ind. 1900, **37**, 291- 321.

Verf. untersuchte den Einfluss verschiedener Mengen von Salzen auf die Löslichkeit des Zuckers bei den Temperaturen 30°, 50° und 70°, sowie den Einfluss verschiedener Mengen von zusammengesetztem Nichtzucker der Melasse auf die Löslichkeit des Zuckers bei denselben Temperaturen. Zu den Versuchen wurden benutzt Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Salpetersaures Kali, Kaliumbromid, Calciumbromid und Schlempe aus einer Strontianentzuckerungsanstalt. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabellen zusammengestellt und durch Kurven veranschaulicht. Der Verf. stellt die Ergebnisse in folgenden Sätzen zusammen:

1. Mit Erhöhung der Temperatur üben sämmtliche untersuchten Salze auf die Löslichkeit des Zuckers im Wasser einen stärkeren Einfluss aus, indem sie diese Löslichkeit steigern; d. h. die melassebildende Fähigkeit dieser Salze wächst mit der Temperatur. 2. Mit dem Wachsen der Temperatur wächst die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern. 3. Bei Chlorkalium, Chlornatrium und Bromkalium wächst die Steigerungsfähigkeit der Löslichkeit des Zuckers im Wasser mit der Anhäufung des Salzes in der Lösung und zwar um so mehr, je grösser die Anhäufung der Salze ist. Chlorcalcium folgt ebenfalls dieser Regel, nur fängt bei demselben die Löslichkeit des Zuckers bei einem etwas grösseren Salzgehalt der Lösung, als bei den anderen Salzen, zu wachsen an. Salpetersaures

Kalium gehorcht derselben bei 70° gleichfalls, bei 50° jedoch wächst seine auflösende Fähigkeit nur bis zu einer gewissen Grenze des Salzgehalts; bei 30° wirkt das salpetersaure Kalium in allen untersuchten Koncentrationen aussalzend. 4. Die Fähigkeit des Nichtzuckers der Melasse, die Löslichkeit des Zuckers im Wasser zu steigern, wächst mit der Anhäufung des Nichtzuckers in der Lösung, und zwar mit der Menge des Nichtzuckers in steigendem Maasse. Die Aenderung der Menge des organischen Nichtzuckers bei einer und derselben Menge gleich zusammengesetzter Asche scheint die Löslichkeit des Zuckers wenig zu beeinflussen. 5. Schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Natrium beeinflussen auch bei 70° die Löslichkeit des Zuckers sehr wenig. *G. Sonntag.*

F. Stolle: Untersuchungen über die Löslichkeit einiger Calcium-, Eisen- und Kupfersalze in Zuckerlösungen. — Zeitschr. Vereins deutsch. Zucker-Ind. 1900, **37**, 321—341.

Schwefelsaures Calcium ist ein nie fehlender Bestandtheil der Knochenkohle. Bei der Wiederbelebung der gebrauchten Kohle wird stets ein Theil des Gypses durch den Kohlenstoff zu Schwefelcalcium reducirt. Beide Salze sind mehr oder weniger in Zuckerlösungen löslich und verleihen den Säften durch die Bildung von Sulfiden der Schwermetalle, besonders des Eisens und Kupfers, eine gelbliche, bezw. grünliche Färbung. Verf. unternahm es, die Löslichkeit dieser Körper, sowie auch der Oxyde und Hydroxyde des Eisens und Kupfers in Zuckersäften unter Berücksichtigung der Koncentration und Temperatur zu bestimmen. Er kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Zuckerlösungen drücken die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in der Regel bedeutend herab und zwar nimmt dieselbe mit steigender Koncentration und Temperatur ab. 2. Zuckerlösungen begünstigen die Löslichkeit oder vielmehr die Zersetzung des Calciumsulfids mit der Zunahme der Koncentration und Temperatur. 3. Die Oxyde, Hydroxyde und Oxydoxydule des Eisens sind in Zuckerlösungen nur sehr wenig löslich. Von den Eisenverbindungen ist das Eisensulfid bei weitem am leichtesten löslich. 4. Das Eisenoxyd bildet mit Zuckerlösungen ein Saccharat. 5. Kupfersulfid zeichnet sich durch eine leichte Löslichkeit in Zuckerlösungen aus. *G. Sonntag.*

John Landin: Nachweis von Rohrzucker in Milchzucker. — Chem. Ztg. 1900, **24**, 211 und 272.

Zur qualitativen Prüfung von Milchzucker auf einen Gehalt an Rohrzucker schlägt Verf. das Verhalten gegen konc. Schwefelsäure vor. Hierzu macht Jehn (Chem. Ztg. 1900, **24**, 272) darauf aufmerksam, dass dieses Prüfungsverfahren bereits von der Pharm. Germ. Ed. II angegeben, von der dritten Ausgabe aber wieder fallen gelassen und durch die Löslichkeitsprobe in 65%-igem Weingeist ersetzt wurde. Nach E. Schmidt führt man die Schwefelsäure-Probe so aus, dass man feinst gepulverten Milchzucker auf konc. reine Schwefelsäure streut. Bei reinem Milchzucker tritt nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden kaum eine Färbung ein, wohingegen bei einem Gehalt an Rohrzucker die Säure sich innerhalb dieser Zeit mehr oder minder stark braunschwarz färbt. *G. Sonntag.*

R. Schweitzer: Beitrag zur Kenntniss der Farbstoffe der Zuckerkouleuren und deren Nachweis. — Zeitschr. ges. Brauw. 1900, **23**, 46—48.

Verf. fand, dass alle Zuckerkouleuren, welche unter Zusatz von Alkalien hergestellt sind, in wässeriger Lösung auf Zusatz von Essigsäure und Bleiacetat einen braunen

bleihaltigen Niederschlag ergeben, während aus reinem Zucker hergestelltes Karamel keinen Bleiniederschlag giebt. Ein aus Rohrzucker mit Zusatz von 10% Soda hergestelltes Karamel wurde in wässeriger Lösung mit Essigsäure und Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in verdünnter Natronlauge gelöst, aus der Lösung das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. In dem Filtrat erhielt der Verf. durch Salzsäure einen braunen Niederschlag, welcher in Ammoniak gelöst, aus dieser Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Durch mehrmalige Wiederholung des Auflösens und Abscheidens wurde das Produkt gereinigt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet. Fein zerrieben ist es ein braunes Pulver, das sich schwer in verdünntem Alkohol und fast gar nicht in Wasser löst. In Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak und Alkalien. Krystallinisch konnte das Präparat nicht erhalten werden. Aus der Elementaranalyse berechnet sich die Formel $C_{12}H_{11}O_4$. Der Körper hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung weisser Dämpfe. Verf. schlägt den Namen „Alkaramel" vor. Es gelang ihm, das Alkaramel auch aus Bieren, die mit alkalischen Kouleurpäparaten versetzt waren, mittelst des Bleiniederschlages abzuscheiden. *G. Sonntag.*

Norman Leonard: Analyse von „Golden Syrup". — Analyst 1900, **25**, 85—87.

Auf die Bemerkungen von Miller und Potts (Diese Zeitschr. 1900, **3**, 362) erwidert der Verf., dass die Abhandlung von Bodmer, Norman Leonard und Smith (Diese Zeitschr. 1900, **3**, 361) vom Standpunkte des öffentlichen Chemikers geschrieben sei. Dieser sei durch die für Analysenzeugnisse vorgeschriebene Form gezwungen, Angaben über die quantitative Zusammensetzung der untersuchten Gegenstände zu machen. Die Mittheilung aller Bestandtheile eines Syrups würde der Behörde und dem Verkäufer unverständlich sein. Der Gehalt an Stärkesyrup sei nicht wohl genauer als bis zu 5% zu bestimmen und daher seien die Ausdrücke „ungefähr 50% Stärkezucker" oder „wenigstens 70% Stärkezucker" rathsam. Der öffentliche Chemiker müsse von Mittelzahlen als Grundlage seiner Berechnungen und zur Vergleichung Gebrauch machen. Die genaueste Analyse könne irreführen bei Vernachlässigung der Deutung derselben und anderer Umstände, als analytischer Einzelheiten. *G. Sonntag.*

E. W. T. Jones: Syrup oder „Golden Syrup". — Analyst 1900, **25**, 87—89.

Der Verf. legt die bei Proben von reinem Zuckersyrup und von Stärkesyrup gebräuchlicher Art gefundenen Zahlen für das Drehungsvermögen einer Methode zu Grunde, den Grad der Verfälschung von Zuckersyrup mit Stärkesyrup zu ermitteln. Reiner Zuckersyrup zeigte eine spec. Drehung $[\alpha]_D = +24{,}21$; nach der Inversion $[\alpha]_D = -11{,}07$. Stärkesyrup ergab $[\alpha]_D = +109$. Demnach ist der Procentgehalt an Stärkesyrup in einem Syrup, welcher nach der Inversion Rechtsdrehung zeigt $= \frac{([\alpha]_D \text{ nach der Inversion} + 11)\,100}{120}$. Eine Probe von „Golden Syrup", welche nach Angabe des Fabrikanten 18% Stärkesyrup enthielt, besass nach der Inversion eine Drehung $[\alpha]_D = +11{,}07$. Aus der Formel berechnet sich ein Gehalt von 18,4%. *G. Sonntag.*

Charles George Matthews und **A. Hyde Parker:** Analyse eines Syrups und eines sogenannten „Golden Syrup". — Analyst 1900, **25**, 89—98.

F. Filsinger: Das Gesetz über den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, **6**, 10—12.

Mischungen aus 20% Bier und 80% Wasser mit Zusatz von Weizenmalzextrakt, Zuckerfarbe und Gewürzstoffen (Wachholder-, Ingwer- und Citronenextrakt) und mit deutlich deklarirtem Saccharingehalt versehen, waren von der Polizeiverwaltung als Bier angesehen worden. Bei der gerichtlichen Verhandlung, in welcher sich die Entscheidung um die Definition des Begriffes „Bier" und die Frage drehte, ob hier wirklich Bier oder nur ein bierähnliches Getränk vorliegt, wurde anerkannt, dass eine Flüssigkeit, welche nur zu 1/5 auf dem Wege des Brauprocesses hergestellt ist, zu 4/5 dagegen aus anderen zugemischten Stoffen und zwar vorwiegend aus Wasser besteht, nicht mehr als Bier bezeichnet werden kann; sie ist lediglich ein bierartiges, ein bierähnliches Getränk, bei welchem das Gesetz die deklarirte Verwendung künstlicher Süssstoffe nicht verbietet. Daraus ergab sich die Freisprechung der Angeschuldigten. Nun hatten aber einige Bierhändler direkt sog. einfaches Bier mit dem Extrakt versetzt und unter dem gedachten Namen verkauft. Dieses Getränk musste, weil zum allergrössten Theile auf dem Wege des Brauverfahrens erzeugt, als Bier bezeichnet werden, woraus sich dann die Verurtheilung dieser Bierhändler ergab. Verf. wirft die Frage auf, weshalb das Gesetz, welches neben Wein die weinähnlichen Getränke nennt, nicht auch der bierähnlichen Getränke Erwähnung thue. Der Beschuldigte hatte geltend gemacht, der Gesetzgeber habe in weiser Absicht dem Publikum die Wohlthat des „süssen" Weizenmalzextraktes nicht vorenthalten wollen. Von anderer Seite wurden die „bierähnlichen Getränke" einfach als Erfindung des Angeschuldigten bezeichnet und ihre Existenz in Abrede gestellt. Solcher Anschauung widerspricht aber nicht nur die frühere Entscheidung des Patentamtes, welche die bierähnlichen Getränke ausdrücklich erwähnt, sondern auch der allgemein bekannte Gebrauch und Verkauf der sog. „Kalten Schale". Verf. weist auf derartige Erscheinungen als Folgen einer bedenklichen Lücke des Gesetzes hin. *G. Sonntag.*

Instruktion des österreichischen Finanzministeriums zur Feststellung des Rohrzuckergehaltes in rohrzuckerhaltigen Waaren. — Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1899, **28**, 535—545.

Edmund O. von Lippmann: Fortschritte der Rübenzucker-Fabrikation im Jahre 1899. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 370—371.

Patente.

Gustav Schollmeyer in Dessau: Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. D.R.P. 109 589 vom 3. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 562.

Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrodialyse mit löslichen Elektroden, z. B. aus Eisen oder Zink, und leitet dabei Ozon ein. Das sich hierbei an den Eisenelektroden bildende Eisenhydroxyd soll als Sauerstoffüberträger dienen und dadurch reinigend und bleichend wirken.

Jules Henri Lavollay und **Gustave Eugène Bourgoin** in Paris: Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hülfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes. D.R.P. 112 120 vom 3. Juni 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 1008.

Der Zuckersaft wird nach der ersten Saturation beim Verlassen der Filterpressen mit 0,5 bis 1% Calciummanganat versetzt, auf 60 bis 80° erhitzt und unter Umrühren der Einwirkung des elektrischen Stromes bei 6—12 Volt Spannung und einer Dichte von 0,2 bis 1 Ampère pro qm Elektroden-Oberfläche ausgesetzt, wobei, um die Polarisation zu vermindern, die Richtung des Stromes zeitweilig umgekehrt wird, und zwar so lange, bis der Saft eine

hellgraue Farbe angenommen hat. Man versetzt ihn, um die Reinigungswirkung zu erhöhen, mit etwa 1% frisch gefälltem Baryum- oder Calciumcarbonat, rührt um, lässt absetzen und filtrirt, wobei man einen farblosen, sehr reinen Saft erhält. Bei dem Verfahren findet ein Kreisprocess unter Wiederbildung des verwendeten Calciummanganates statt.

M. Dabrowski und **E. Kaczmarkiewicz** in Opole, Russ. Polen: Verfahren zum Reinigen von Rübendiffusionssaft durch natürlichen kohlensauren Kalk neben Kalkmilch. D.R.P. 111 867 vom 14. Februar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 1008.

Der Diffusionssaft erhält ausser Kalkmilch einen Zusatz von etwa 1% natürlichem kohlensaurem Kalk in Pulverform, z. B. gemahlenem Kalkstein, Kreide oder Mergel, und wird dann auf mindestens 80° erhitzt. Der nach dem Saturiren der Mischung mit Kohlensäure und nach dem Filtriren erhaltene Schlamm ist reiner und weniger gefärbt als sonst, noch reiner als beim Zusatz von Saturationsschlamm nach dem Verfahren von Kuthe und Anders, da letzterer Schlamm dem Safte gewisse Verunreinigungen zuführt.

Hermann Schulze in Bernburg: Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft. D.R.P. 108 343 vom 17. August 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 352.

Die Abläufe vom ersten, zweiten oder dritten Produkt der Rohzuckerfabriken oder die Abläufe der Raffinerien werden nach dem bekannten Barytverfahren mit Baryt gefällt, das Baryumsaccharat wird mit Kohlensäure zersetzt und der hierbei erhaltene reine Zuckersaft in der Verdampfstation dem einzudickenden Hauptsaft zugesetzt, wodurch die Ausbeute an erstem Produkt wesentlich erhöht wird.

Alfred Wohl in Charlottenburg: Neuerung bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat. D. R. P. 111 791 vom 19. Februar 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 1008.

Bei der Entzuckerung zuckerhaltiger Lösungen, besonders Melasse durch Bleioxyd oder Bleikarbonat und Alkali nach den Patenten 92 919, 92 921 und 96 544 wird das Bleisaccharat nach vorliegender Erfindung in reiner krystallisirter Form dadurch gewonnen, dass man das Bleioxyd bezw. -karbonat, das Alkali und die Melasselösung allmählig zusammenbringt, nachdem bereits durch längeres Stehenlassen oder Anregung mittelst Krystallen von einer früheren Operation die Krystallisation der alkalischen Bleisaccharatlösung eingeleitet ist.

Zur Vorreinigung wird die zuckerhaltige Lösung mit Bleisaccharat mit oder ohne Zugabe von wenig Alkali auf 80—90° erwärmt, wobei die Raffinose und die Nichtzuckerstoffe gefällt werden, und filtrirt. — Man erwärmt z. B. 1000 kg Melasse mit 700 l dünner Waschlauge und 200 kg Bleisaccharat von etwa 50% Wassergehalt auf 90°, filtrirt und vermischt dann das auf 20—30° gekühlte Filtrat mit 1000 l zweifach normaler Kalilauge und 500 kg basischem Bleikarbonat von etwa 30% Wassergehalt. Nachdem dann die Masse krystallisirt ist, fügt man innerhalb 1 bis 2 Stunden weiter 2500 l Alkalilauge und 1500 kg Bleikarbonat in etwa 4 Portionen hinzu. Die Entzuckerung ist derart, dass die Polarisation der Lauge Null beträgt. Das Verfahren beruht auf der vorübergehenden Bildung von Kalibleidoppelsaccharaten.

Ranson's Sugar-Process, Limited in London: Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn. D.R.P. 109 354 vom 11. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 562.

Man leitet in den Zuckersaft schweflige Säure und setzt dann elektrolytisch gefälltes mikroskopisch fein vertheiltes Zinn in Form einer Zinnpaste hinzu, wobei sich neben hydroschwefliger Säure Zinnsulfit sowie auch Zinnsulfür bildet. Das Zinnsulfit zersetzt sich in schweflige Säure und Zinnoxyd, dieses und das Zinnsulfür gehen mit den färbenden Bestandtheilen des Saftes unlösliche Verbindungen ein und wirken auch rein mechanisch, indem sie beim Ausfallen jene Stoffe mit niederreissen.

Alexander Classen in Aachen: Verfahren zur Ueberführung der Holzfaser in Dextrose. D.R.P. 111 868 vom 15. Juli 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 954.

Zerkleinertes Holz, Sägespähne oder dergleichen mengt man mit etwa 3/4 Gewichtstheilen Schwefelsäure von etwa 57° Bé., presst die erhaltene Masse stark zusammen, lässt

sie ½ Stunde unter dem Druck und zerkleinert und kocht sie ½ Stunde mit 4 Theilen Wasser im offenen Gefässe. Beim Vermischen der Sägespähne mit der Schwefelsäure entsteht eine mehr oder weniger grün gefärbte Masse, in welcher sich kein Zucker nachweisen lässt, beim Pressen geht dieselbe unter Entwicklung von Wärme in ein dunkles, scheinbar verkohltes Produkt über, welches eine sehr starke Reaktion auf Zucker giebt und neben viel Dextrose noch Produkte enthält, welche zwischen Dextrose und Dextrin stehen. Beim Kochen mit Wasser wird die Ueberführung in Dextrose vollendet, deren Ausbeute etwa 40 % des Holzes beträgt. *A. Oelker.*

Wurzelgewächse, Gemüse und sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Schnell: Die Vermehrung des Solaningehalts in Kartoffeln. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 133—134.

Der Verf. hat bei früheren Arbeiten (Apoth.-Ztg. 1898, **13**, 775—776; diese Zeitschrift 1899, **2**, 727) beobachtet, dass die im Frühjahre an den Kartoffeln auftretenden grauen Flecken im ursächlichen Zusammenhang mit der Vermehrung des Solaningehalts stehen. Die bakteriologische Untersuchung der Flecken, welche auf Veranlassung des Verf. von Weil ausgeführt wurde, ergab das Vorhandensein von 12 verschiedenen Bakterienarten in denselben, von denen eine dadurch von besonderem Interesse ist, dass sie, auf Gelatine gezüchtet, einen Geruch nach modernden Kartoffeln verursacht und bei Thieren dieselben Vergiftungserscheinungen wie das Solanin hervorruft. Die vom Verf. mit der Reinkultur einer zweiten, ebenfalls dieselben Vergiftungserscheinungen wie das Solanin zeigenden Bakterienart an Kartoffelbrühe angestellten Impfversuche ergaben, dass durch diese Bakterienart Solaninbildung hervorgerufen wird. *A. Hebebrand.*

W. Bräutigam: Der Nachweis und die Bildung von Vanillin in den Kartoffelschalen. — Pharm. Ztg. 1900, **45**, 164.

Nach den Untersuchungen des Verf. präexistirt das Vanillin nicht in den Kartoffelschalen, sondern bildet sich erst beim Rösten derselben bei einer Temperatur von 90—110°. *A. Hebebrand.*

E. Parow: Versuche über die Stärkeausbeute bei verschiedenen Kartoffelsorten. — Zeitschr. Spiritusind. 1900, **23**, 151—152.

Aus der Arbeit des Verf., welche einen Beitrag liefern soll zur Beantwortung der Frage, welche Kartoffelsorten sich am besten zur Stärkegewinnung eignen, sei die nachstehende Tabelle hier mitgetheilt, welche den procentigen Gehalt der untersuchten Kartoffeln an Zucker und an Stärke angiebt.

Sorte	Analytisch bestimmter Stärkewerth	Wirklicher Stärkewerth	Fabrikmässig gefundene wasserfreie Stärke	Zucker
	%	%	%	%
Topas (weiss)	19,11	18,95	18,72	0,18
Imperator (weiss) . . .	19,00	18,82	18,54	0,56
Daber (roth)	18,77	18,65	18,38	0,13
Prof. Wohltmann (roth) .	17,49	17,37	17,16	0,13
Geheimrath Thiel (weiss)	17,08	16,73	16,97	0,39
Hero (roth)	16,58	16,38	15,78	0,22
Max Eyth (roth)	16,57	16,21	15,91	0,40
- - -	16,16	15,84	16,06	0,35
Silesia (weiss)	15,28	15,07	14,57	0,23
Hannibal (roth)	15,06	14,89	15,18	0,19

A. Hebebrand.

A. Nikitin: Das Färben der grünen Erbsen mit Kupfersalzen und der einfachste Nachweis desselben. — Wratsch 1900, 21, 327—329.

Zur Grünfärbung von Erbsen und anderen Gemüsearten, wie auch einiger Konserven, werden hauptsächlich Kupfersalze benutzt, z. B. schwefelsaures Kupfer, Schweinfurter-, Kasseler-, Wiener- und Parisergrün. Zuweilen werden dazu auch Kupfermünzen benutzt, die man beim Kochen der Erbsen mit ins Geschirr legt, wobei durch die Einwirkung der organischen Säuren auf metallisches Kupfer ein die Grünfärbung bedingendes Kupfersalz gebildet wird. Die durch Kupfersalze den Erbsen verliehene grüne Farbe wird dadurch bedingt, dass das Kupfer, gleich den anderen schweren Metallen, mit den Eiweisssubstanzen der Erbsen eine chemische Verbindung eingeht, Kupferalbuminat bildend. Nach Tschirch verbindet sich das Kupfer nur mit der Phyllocyansäure des Chlorophylls; diese Verbindung besitzt eine bläuliche Färbung, die mit der gelben Farbe des gekochten Gemüses die Grünfärbung bedingen soll. Wenn sich das Kupfer nur mit der genannten Säure verbinden würde, so enthielte 1 kg Erbsen nur 0,01 Kupfer; in Wirklichkeit findet man aber zuweilen in gefärbten Erbsen 20—30 mal so viel Kupfer. So hat z. B. Sokolow in Petersburg 0,0175 g Kupfer in 1 kg russischen grünen Erbsen gefunden. In Kiew hat man nach den Berichten der städtischen Sanitäts-Kommission vom Jahre 1898 einmal sogar 0,290 g metallisches Kupfer in 1 kg Erbsen gefunden. Was die Wirkung des schwefelsauren Kupfers auf den menschlichen Organismus betrifft, so wird von vielen Autoren anerkannt, dass geringe Mengen Kupfer keine schädliche Wirkung ausüben, grössere dagegen rufen Kopfweh und heftiges Erbrechen hervor. Unbedingt giftig wirken: nach Seidel 0,5 g, nach Hasselt 0,4—0,5 g, nach Tardieu 2—3 g (!). Da nun zum Färben von Gemüse nur sehr geringe, dem Organismus nicht schädliche Mengen Kupfersalze genügen, so hat man versucht, gewisse Grenzen für den im Gemüse zulässigen Kupfergehalt festzustellen. So hat die Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie als solche Grenzzahl 0,025 g Kupfer auf 1 kg Gemüse festgesetzt; nach Tschirch könnte man die Zahl bis 0,05 g erhöhen. Verf. findet das Aufstellen solcher Grenzzahlen als Zeichen der Zulässigkeit, wenn auch nur geringer Mengen gewisser Substanzen, als unrathsam; einmal, weil zur völligen Garantie vor Vergiftungsgefahr eine jedesmalige quantitative Untersuchung auf Kupfer vorgenommen werden müsste, da aus Unachtsamkeit, Nachlässigkeit oder aus anderen Gründen eine grössere Kupfermenge, als sie zulässig ist, in die betreffenden Nahrungsmittel hineingekommen sein könnte; dann aber hat das Kupfer gar keine Bedeutung für die Ernährung, es ist ein dem Organismus völlig fremdes unnützes Element, von dem er sich zu befreien sucht. Verf. hält es für das Beste, das Färben von Nahrungsmitteln mit Kupfer ganz zu verbieten.

Verf. hat ein Verfahren gefunden, nach dem man die Anwesenheit des Kupfers in grünen Erbsen schnell und leicht erkennen kann; er färbte in einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer bestimmter Koncentration Erbsen so lange, bis das gesammte Kupfer von denselben aufgesogen war. Darnach wurden einige der gefärbten und einige ungefärbte Erbsen je für sich in 2 Probirgläschen in 10%-iger Schwefelsäure 3 Minuten lang gekocht. Der Inhalt beider Probirgläschen wurde darauf in 2 Porzellanschälchen gegossen. Die weitere Untersuchung ergab Folgendes: Die Kerne der ungefärbten Erbsen erwiesen sich als dunkelgefärbt, braun bis schwärzlich; die Hülsen derselben hatten eine gelblich-braune Färbung; die Kerne der mit schwefelsaurem Kupfer gefärbten Erbsen dagegen behielten stets ihre anfängliche grünliche

Schattirung, die von geringerer oder stärkerer Intensität war, je nach der geringeren oder grösseren Menge des in ihnen enthaltenen Kupfers; die Hülsen der letzteren blieben auch hellgrün. Der Farbenunterschied ist sehr deutlich zu erkennen, wenn man die beiden Schälchen nebeneinander legt. Durch dieses Verfahren ist es möglich, diejenigen Kupfermengen nachzuweisen, welche im Stande sind, den Erbsen eine, auch nach dem Kochen in 10%-iger Schwefelsäure bleibende Grünfärbung zu verleihen. Bei sehr geringem Kupfergehalte muss man den Hülsen eine grössere Beachtung zuwenden, da ja das Kupfer zuerst in die Hülsen und dann erst in die Kerne der Erbsen eindringt und ihnen die Färbung verleiht. Verf. hat bei einiger Uebung mit diesem Verfahren gefärbte Erbsen mit weniger als 0,025 g Kupfer auf 1 kg Erbsen von ungefärbten zu unterscheiden vermocht. Bei einem Kupfergehalte von 0,025 g auf 1 kg hat die hellgrüne Färbung der Hülsen nach dem Kochen keinen Zweifel gelassen hinsichtlich der Färbung; bei 0,063 g auf 1 kg zeigten die Hülsen nach dem Kochen mit der Schwefelsäure eine noch stärkere Grünfärbung und auch die Kerne waren grünlich; bei 0,127 g zeigten die Hülsen und die Kerne nach dem Kochen starke Grünfärbung. Die beschriebene Reaktion erklärt Verf. derart, dass die 10%-ige Schwefelsäure beim Kochen im Verlaufe von 3 Minuten die organischen Substanzen der ungefärbten Erbsen dermaassen verbrennen kann, dass dieselben gebräunt und sogar geschwärzt werden; die organischen Substanzen der mit Kupfersalzen gefärbten Erbsen vermögen dagegen in der Zeitdauer von 3 Minuten der kochenden Schwefelsäure zu widerstehen und behalten also auch ihre Grünfärbung. *A. Rammul.*

A. Zega: Agaricus campestris. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 285–286.

Die Untersuchung einer Durchschnittsprobe von 10 Feldchampignons ergab die nachstehende procentige Zusammensetzung dieser Pilze:

Wasser	Rohprotein	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Phosphorsäure	Kali
89,51	5,42	0,15	3,14	0,98	0,80	0,188	0,156

Die Köpfe der Pilze enthielten etwas weniger Trockensubstanz als die Stiele. Im alkoholischen Auszuge der Champignons konnten Mannit und Cholesterin nachgewiesen werden. *A. Hebebrand.*

Patente.

Robert Lehmann in Camburg a. S.: Verfahren zur Entbitterung von Lupinen und zur Entfernung des in ihnen enthaltenen Gifts. D.R.P. 107 869 vom 3. August 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 416.

Die Lupinen werden in einem Behälter, welcher zwischen den Verdampfern oder Kochgefässen für die Zuckerrübensäfte und der Vakuumpumpe eingeschaltet ist, der Wirkung der aus ersteren austretenden Brüden ausgesetzt bezw. mit den kondensirten Brüden behandelt und darauf mit Wasser ausgelaugt. *A. Oelker.*

Kaffee, Kakao, Thee.

C. G. Moor und **Martin Priest:** Kaffee-Extrakte, ihre Zusammensetzung und Analyse. — Analyst 1899, **24**, 281–283.

Die Zusammensetzung der untersuchten Kaffee-Extrakte war folgende:

No.	Bezeichnung	Extrakt	Asche	Stickstoff	Koffeïn
1.	Kaffee-Extrakt	39,9	4,25	0,96	1,98
2.	-	27,9	0,95	0,15	0,47
3.	- mit Cichorie .	30,0	0,36	—	0,32

No.	Bezeichnung	Extrakt	Asche	Stickstoff	Koffeïn
4.	Kaffee-Extrakt	34,8	1,28	0,23	0,54
5.	-	46,4	0,43	0,06	0,57
6.	- mit Cichorie .	37,6	0,36	—	0,02
7.	-	50,6	0,55	0,41	0,56
8.	- mit Cichorie .	48,6	1,87	0,37	0,26
9.	- - - .	51,5	2,50	0,38	0,61
10.	- - - .	48,5	1,14	0,30	0,28

Viele der Proben, die sich durch hohen Extraktgehalt auszeichnen, enthielten sehr erhebliche Mengen von Zucker (diese sind in den Analysen nicht angegeben); das Kaffeïn scheint in manchen Fällen absichtlich zugesetzt zu sein. Ueber die Methoden der Untersuchung enthält die Mittheilung keine näheren Angaben. *J. Mayrhofer.*

J. Forster: Ueber „holländischen" Kakao. Ein Beitrag zum Verständniss der Bedeutung des Kakao als Genuss- und Nahrungsmittel. — Hyg. Rundsch. 1900, **10**, 305.

Veranlasst durch die Bemerkungen Stutzer's (Handb. d. Hygiene, herausgegeb. von Weyl, 3. Bd. 324), dass das holländische Verfahren die schlechtesten Sorten von Kakaopulver liefere, welche am schwersten verdaulich, am schlechtesten entfettet und meist parfümirt, ausserdem noch in ihrer Qualität durch das Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien herabgesetzt seien, erklärt Verf. diese Aeusserungen in ihrer Allgemeinheit für unberechtigt und theilt die Ergebnisse der von ihm sowohl mit den Rohstoffen als Fabrikaten ausgeführten Untersuchungen mit. Auf die Einzelheiten dieser Erwiderung kann hier nicht näher eingegangen werden; erwähnen müssen wir jedoch die vom Verf. angestellten Verdauungs- bezw. Ausnützungsversuche, über welche bei anderer Gelegenheit ausführliche Mittheilung in Aussicht gestellt wird.

Diese Versuche ergaben, dass verdaut wurden: von der Trockensubstanz 90%, den stickstoffhaltigen Stoffen 80%, dem Fett und Aschebestandtheilen 100%. Es werden also Fett- und Mineralstoffe vollständig und die stickstoffhaltigen Substanzen in dem Grade ausgenützt, wie die feinen Brotsorten, besser aber auf jeden Fall als gröberes Brot, als Hülsenfrüchte und Gemüse. Ausserdem wird durch den Kakaogenuss die Ausnützung anderer mitgenommener Nahrungsmittel erhöht, was im Besonderen an der Verdauung von Milch bewiesen wird. Den gegen den holländischen Kakao erhobenen Beschuldigungen gegenüber erklärt Verf. auf Grund seiner Untersuchungen: Das Kakaopulver der „Internationalen Kakaofabriken zu Amsterdam" wird aus auserlesenen, reifen und gut fermentirten Samen in sachkundiger Weise dargestellt, es ist von Schalentheilen befreit, enthält keine fremden oder gesundheitsschädlichen Bestandtheile, besitzt das natürliche, durch das Rösten weiter entwickelte Aroma des Kakao in besonderer Feinheit, wird gut verdaut und befördert die Verdauung und Ausnützung der gleichzeitig genossenen Nahrungsmittel. *J. Mayrhofer.*

Nothnagel: Untersuchung von Getreide-Kakao. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 181.

Das Präparat stellt ein sehr feines, hellbraunes trockenes Pulver dar, welches neben den Kakaobestandtheilen reichliche Mengen von Hafermehl enthält.

Wasser	Eiweiss	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche	Theobromin
6,10%	19,81%	16,96%	48,69%	3,30%	4,46%	0,68%

Dieser Zusammensetzung entspricht, Mittelwerthe für entöltes Kakaopulver und Hafermehl angenommen, ein Gemenge gleicher Theile Mehl und Kakao. *J. Mayrhofer.*

F. Filsinger: Zur Untersuchung der Kakaofabrikate auf Gehalt an Kakaoschalen. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 391—396.

Verf. wendet sich gegen eine in der Zeitschrift „Gordian" erschienene Kritik seines Verfahrens zur Bestimmung der Kakaoschalen, wie auch gegen Dr. Ulex, wegen der gegen ihn erhobenen Angriffe, auf welche hier, da sie persönlicher Art sind, nicht näher einzugehen ist. Bezüglich der sachlichen Einwände bemerkt Verf., dass er das von ihm eingeschlagene Verfahren seit langer Zeit bei den verschiedensten Produkten versucht und immer zufriedenstellende Resultate erhalten habe. Allerdings müsse man das Abschlämmen so lange fortsetzen, bis der Schlämmrückstand sich bei der mikroskopischen Prüfung als frei von Kakaotheilchen erweist. Was den zulässigen Rohfasergehalt normalen Kakaopulvers anbelangt, ist Verf. der berechtigten Meinung, dass mit der Feststellung einer solchen Grenzzahl so lange zu warten sei, bis neuere Untersuchungen nach dem Weender-Verfahren bezw. der Reichsmethode vorliegen, da die Resultate älterer Analysen, wegen der Ungleichheit der befolgten Methoden, nicht miteinander vergleichbar sind.

Zu bemerken sei noch, dass völlig schalenfreier Kakao nicht existirt, da die vollkommensten Schälmaschinen immer noch ca. 0,5% an den Kernen zurücklassen, so dass nach dem Abpressen von ungefähr 20% Fett etwa 0,6% Schalen in der Kakaomasse enthalten sind.

In einer Erwiderung auf vorstehende Arbeit (Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 437), erklärt Dr. Ulex, dass er thatsächlich an Dr. Filsinger Kakaoproben gesandt habe, welchen er 5% Kakaoschalen zugemischt hatte. *J. Mayrhofer.*

P. Welmans: Zur Untersuchung der Kakaofabrikate auf ihren Gehalt an Kakaoschalen. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, **5**, 479—480.

Verf. bemerkt zu der von Ulex ausgesprochenen abweisenden Kritik der Filsinger'schen Methode zur Bestimmung der Kakaoschalen in Kakaofabrikaten, dass diese Methode, falls die von Filsinger gegebenen Vorschriften streng eingehalten werden, sehr brauchbare Resultate liefere, und führt zur Unterstützung das Ergebniss einiger Versuche an. Sorgfältigst ausgesuchte, absolut schalenfreie Bohnen wurden unter Zusatz von 10% gleichfalls sorgfältig ausgelesenen kakaofreien Schalen zu Kakaomasse verarbeitet und diese nach Filsinger untersucht. In den 3 auf diese Weise hergestellten Proben wurden gefunden 9,5%, 9,3% und 9,6% Schalen. Weiter ergab die Schätzung des Schalengehaltes auf Grund mikroskopischer Prüfung in einer Probe holländischen Kakaos 5—6% und einer Probe deutschen Kakaos 2,5% Schalen, während nach Filsinger 5,4% bezw. 2,2% ermittelt wurden. *J. Mayrhofer.*

A. Ruffin: Analyse der Kakaobutter und ihrer Verfälschungen. — Ann. chim. analyt. 1899, **4**, 344—345.

Verf. verlangt für die Beurtheilung der Kakaobutter nicht nur eine Bestimmung des Schmelzpunktes, sondern es müssen Verseifungszahl, Jodzahl u. s. w. festgestellt werden, und unterstützt durch Vergleich mit anderen Fetten bezw. Fettgemischen, die Berechtigung seiner Forderungen. *J. Mayrhofer.*

Eug. Collin: Ueber chinesischen Thee und einige Surrogate desselben. — Journ. Pharm. Chim. analyt. 1900 [6], **11**, 15—21 und 52—59.

Die Arbeit ist eine mit guten Abbildungen versehene Zusammenstellung der auf diesem Gebiete von Tichomirow, Vogel, Tschirch u. A. veröffentlichten Arbeiten. *J. Mayrhofer.*

L. Bernegau: Studien über die Kola. — Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1900, **10**, 80—91.

Patente.

Waldemar Moll in Witten a. Ruhr: Röstvorrichtung für Kaffee u. dgl. D.R.P. 110 793 vom 12. Februar 1899. — Patentbl. **1900**, **21**, 876.

Die Röstvorrichtung ist gekennzeichnet durch ein nach aussen hindurchtretendes, in die Rösttrommel hineinragendes Luftzuführungsrohr, welches in einer den Ofen überdeckenden Haube angeordnet ist. Im Innern der Trommel befinden sich ausserdem parallel zur Achse an einem Ende siebartig durchbrochene Abzugsrohre, welche die heisse Luft absaugen, wobei die Lufteinströmung entgegengesetzt der Luftausströmung liegt, um eine gleichmässige Luftcirkulation im Trommelinnern zu erhalten.

Gebrüder Linde in Dortmund: Verfahren zur Röstung eines aus Kaffeebohnen und Malz bestehenden Gemenges. D.R.P. 108 052 vom 28. Januar 1897. — Patentbl. **1900**, **21**, 342.

Gerstenmalz, welches zuvor aufgeweicht und bis zu einem bestimmten Grade wieder getrocknet worden ist, wird mit rohen Kaffeebohnen gemengt und dann geröstet.

Das Aroma des gerösteten Kaffees wird dabei auf das Malz übertragen und dadurch der unangenehme Geschmack und Röstgeruch des Malzes beseitigt. Der Wassergehalt des mit dem rohen Kaffee gemengten Malzes muss ca. 60 — 63 % betragen, da nach Versuchen des Erfinders nur bei einem solchen Feuchtigkeitsgehalt des Malzes ein brauchbares Produkt erhalten werden soll.

Gerson Jossel Epstein in Berlin: Röstverfahren für Kakao. D.R.P. 106 053 vom 12. März 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 107.

Der ungeröstete, gemahlene Kakao wird in mechanisch gepresstem Zustande in einem Gefäss erhitzt, das mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Durch die Pressung soll verhindert werden, dass sich beim Erhitzen frei werdende flüchtige Säure in den Poren des Produkts ansammelt. Die Verbindung des Gefässes mit der Aussenluft ermöglicht, die flüchtige Säure nach aussen abzuleiten, so dass ein von flüchtiger Säure freies Endprodukt entsteht.

Ludwig Bernegau in Hannover: Verfahren zum Aufschliessen von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natron. D.R.P. 107 529 vom 4. November 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 252.

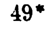
Kolanüsse werden mit der zehnfachen Menge Wasser, dem ungefähr 1 g phosphorsaures Natron pro Kilogramm Nüsse zugesetzt ist, 4 Stunden lang gekocht. Nachdem das Produkt geklärt und im Vakuum eingedampft worden ist, erhält man einen haltbaren in Milch löslichen und zur Herstellung von Genussmitteln geeigneten Extrakt. Ein zweites Produkt, welches namentlich als Futtermittel Verwendung finden kann, wird dadurch erhalten, dass man den Rückstand der ersten Auskochung mit Wasser, welches ungefähr 25 g phosphorsaures Natron pro Kilogramm Nüsse enthält, längere Zeit unter hohem Druck kocht und die so erhaltene Lösung filtrirt und eindampft.

A. Oelker.

Wein.

Ch. Cornu: Ueber die oxydirenden Fermente der Rebe. — Journ. Pharm. Chim. 1899 [6], **10**, 342—343.

Verf. untersuchte die verschiedenen Organe von amerikanischen, französischen und Bastardreben auf oxydirende Fermente und bediente sich dabei mikroskopischer Schnitte von Wurzeln, Stengeln, Ranken und Blättern. Wurden diese Präparate in eine Guajaklösung gebracht, so zeigte sich besonders an den lebenden Geweben: Rindenparenchym, Markstrahlen und Bast eine deutlich blaue Färbung, die bei Holz-


49*

geweben nicht eintrat. Wurden dieselben Schnitte einige Stunden in absol. Alkohol gelegt oder auf 90° erwärmt, so trat die Guajakreaktion nicht mehr ein. Der Pflanzensaft färbte nach Behandlung mit Chloroform und erfolgter Filtration die Guajaktinktur blau, die Diphenyllösungen braun. Wurde der Saft dagegen gekocht, so blieb die Reaktion bei der Guajaktinktur aus. Die mit 90%-igem Alkohol aus den wässerigen Lösungen gefällten Oxyfermente geben gereinigt und mit destill. Wasser aufgenommen nur sehr langsam die Farbenreaktion. Diese Fermente sind nach Ansicht des Verf. Aëroxydasen (sie oxydiren unter Vermittelung des Luftsauerstoffes) und nicht, wie Bourquelot meint, Anaëroxydasen. Die Farbenreaktionen vollziehen sich im Frühjahr schneller als im Herbst. Verf. kommt zu folgenden Schlüssen:

1. Oxydirende Fermente sind in französischen und amerikanischen Reben vorhanden. 2. Diese Fermente sind Aëroxydasen. 3. Die Grösse der Fermentwirkung ist abhängig von der Herkunft der Reben und von der Jahreszeit. *Max Müller.*

W. Kehlhofer: Ueber das Verhältniss des Zuckers zum Mostgewicht und der Säure in den Traubenmosten. — Weinbau u. Weinhandel 1899, **17**, 360.

Für die Beurtheilung der Moste ist neben der absoluten Höhe des Mostgewichtes und des Säuregehaltes namentlich das Verhältniss von Zuckergehalt zu Mostgewicht und von Zuckergehalt zu Säuregehalt von Bedeutung. Ein Most ist um so günstiger zu beurtheilen, je kleiner die Zahl ist, durch welche die Oechsle-Grade dividirt werden müssen, um den wahren Zuckergehalt zu geben, und je grösser der Quotient von Zucker- durch Säuregehalt ist. *K. Windisch.*

Ferdinand Jean: Tanniren und Klären der Moste, die zur Herstellung von Champagnerweinen bestimmt sind. — Rev. chim. ind. 1899, **10**, 245; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 305—306.

Um das Dickflüssigwerden des Weines zu verhindern, müssen die Eiweissstoffe mit Tannin gefällt werden. Setzt man dann Hausenblase hinzu, so wirkt diese auf den Farbstoff und das überschüssige Tannin ein, wodurch Klärung erfolgt. Wenn das Tanniren und Klären nicht gut ausgeführt wird, so enthält der Wein Eiweissstoffe, welche die Haltbarkeit beeinflussen. In der Bourgogne giebt man auf 2 hl Most 10 bis 20 g Tannin und 1—5 g Hausenblase. Die adstringirenden Stoffe des Weines kommen grösstentheils aus den Traubenkämmen und -kernen; sie bestehen aus einer Gerbsäure, die Eiweiss und Gelatine fällt, und aus einer „Oenogallussäure" genannten Säure, die weder Eiweiss noch Gelatine fällt. Die Säuren des Mostes lösen etwas gerbsaures Albumin und gerbsaure Gelatine auf. Zur Bestimmung der Tanninmenge, die durch die Eiweissstoffe des Mostes gefällt wird, titrirt Verf. den im Moste enthaltenen Gerbstoff u. s. w. mit Jodlösung, setzt dann zu 100 ccm Most 0,1 g Tannin, filtrirt und titrirt das Filtrat wieder mit Jodlösung; die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Jodmengen entspricht der Menge des durch die Eiweissstoffe des Mostes unlöslich gemachten Tannins. 82—83 Theile Tannin fällen durchschnittlich 100 Theile gelöste Hausenblase. *K. Windisch.*

Alfred Koch: Ergebnisse von Untersuchungen reinhesssischer Moste, Jahrgang 1899. — Weinbau u. Weinhandel 1899, **17**, 459—461.

Von Interesse für die Beurtheilung der Qualität der letzten Jahrgänge ist die Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von Mosten der gleichen Weinberge aus den verschiedenen Jahrgängen. In dieser Hinsicht ergaben die Untersuchungen des Verfassers Folgendes:

Es war:

Das Mostgewicht				Der Säuregehalt			
44 mal	in 1899	höher	als in 1898	46 mal	in 1899	höher	als in 1898
3 „	„ „	niedriger	„ „ „	3 „	„ „	niedriger	„ „ „
1 „	„ „	höher	„ „ 1897	24 „	„ „	höher	„ „ 1897
31 „	„ „	niedriger	„ „ „	5 „	„ „	niedriger	„ „ „

Der Jahrgang 1899 zeigt bei hohem Mostgewicht einen recht beträchtlichen Säuregehalt (in den besten Lagen bei Rieslingtrauben bis zu 13,9 ‰). Das höchste beobachtete Mostgewicht betrug 154° Oechsle, der höchste Säuregehalt 21,3 ‰. *K. Windisch.*

Maximilian Ripper: Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse. II. Aldehyde und deren Verbindungen im Weine. — Zeitschr. landw. Versuchswesen Oesterr. 1900, **3**, 26—34.

Alle darauf untersuchten Weine enthielten Aldehyde, d. h. die Destillate gaben die bekannten Aldehydreaktionen. Zu ihrer Bestimmung bedient sich der Verf. der Eigenschaft der Aldehyde, sich mit Alkalibisulfiten zu Verbindungen zu vereinigen, die mit Jod nicht reagiren. Durch Versuche mit reinen Aldehyden (Acetaldehyd, Formaldehyd, Benzaldehyd und Vanillin) wurde bewiesen, dass bei Verwendung eines Ueberschusses von Alkalibisulfit die Aldehyde quantitativ gebunden und daher nach diesem Verfahren genau bestimmt werden können. Man bestimmt zunächst die Menge Jod, die der Wein infolge seines Gehaltes an freier schwefliger Säure u. s. w. direkt verbraucht, indem man 50 ccm Wein mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und nach Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung bis zur bestehen bleibenden Blaufärbung titrirt. Alsdann werden in einem 150 ccm fassenden Kölbchen 50 ccm Wein mit 50 ccm $^1/_{50}$ N.-Kaliumbisulfitlösung versetzt, verkorkt, nach $^1/_4$-stündigem Stehen mit 5 ccm Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und mit $^1/_{50}$ N.-Jodlösung titrit. Die von dem Wein direkt verbrauchte Menge Jod wird von der bei der eigentlichen Titration verbrauchten Jodmenge abgezogen und die Differenz auf Acetaldehyd umgerechnet; jedem ccm $^1/_{50}$ N.-Jodlösung entsprechen 0,00044 g Acetaldehyd. Der Gehalt der Weine an Aldehyden wechselt je nach den Umständen; den höchsten Gehalt ergab ein ungeschwefelter junger Rheinwein mit 0,0256 g Acetaldehyd in 100 ccm. Manche Weine enthielten neben freien Aldehyden noch kleine Mengen freie schweflige Säure; stark geschwefelte Weine enthielten nur gebundenen Aldehyd. Die Aldehyde beeinflussen nicht nur den Geruch und Geschmack der Weine, sondern sie wirken auch konservirend und betheiligen sich am Ausbau der Weine, indem sie sich mit den Eiweissstoffen unter Bildung von unlöslichen Körpern verbinden; dadurch entstehen die Ausscheidungen in dem sich ausbauenden Weine. Bei dem hohen Molekulargewichte der Eiweisskörper genügen sehr kleine Mengen von Aldehyden zur Ausfällung derselben. In dem auf dem Fasse liegenden Weine werden fortwährend kleine Mengen Aldehyd durch Oxydation von Alkohol erzeugt, namentlich nach jedem Abstich. Sobald die Eiweissstoffe ausgefällt sind, bleiben die Aldehyde als solche im Wein und erzeugen die Firne (das Altern) der Weine. Firnige Weine enthalten viel Aldehyd (0,104 g in 100 ccm). Werden firnige Weine stark geschwefelt, so verlieren sie ihre Firne, da der Aldehyd in aldehydschweflige Säure übergeführt wird. *K. Windisch.*

Aba von Sztankay: Ueber die Beziehungen des wirklichen Extraktgehaltes der Tokayer Ausbruchweine. — Pharm. Post 1899, **32**, 717—719.

Verf. rügt einen Fehler der Nachtragsausgabe der ungarischen Pharmakopöe II. Dort ist angegeben, Tokayer Ausbruchwein solle 7,8—8,9 % Extrakt enthalten und dem-

entsprechend solle das spec. Gew. des entgeisteten Weines 1,0335—1,0380 sein. Diese beiden Angaben stimmen nicht mit einander überein; denn einem Extraktgehalte von 7,8—8,9 % entspricht nach der amtlichen deutschen, von Windisch berechneten Extrakttafel ein spec. Gew. von 1,0302—1,0347; einem spec. Gew. von 1,0335—1,0380 entspricht nach derselben Tafel ein Extraktgehalt von 8,66—9,83 g in 100 ccm. Wiederholte Eingaben des Verf. an die maassgebenden ungarischen Behörden um Aenderung dieses Fehlers wurden als unbegründet abgewiesen. [Wie F. W. Dafert, an den sich der Verf. wandte, wohl mit Recht annimmt, beruht die Angabe der ungarischen Pharmakopöe wahrscheinlich auf einem Druckfehler, indem die Zahlen der richtigen, abgerundeten Extraktwerthe 8,7—9,8 aus Versehen umgestellt worden sind. — Ref.] *K. Windisch.*

Sarcos: Wirkung der Karotten auf die Säuren der Weine. — Répert. pharm. [3], 1900, **12**, 109—110.

Zur Herabsetzung der Säure in essigstichigen Weinen werden in manchen Gegenden Karotten benutzt, die in Scheiben von der Dicke eines Fünffrankenstückes geschnitten werden. Der Verf. prüfte das Verfahren an einem Weine, dessen Gesammtsäure, als Schwefelsäurehydrat berechnet, von 3,24 g auf 10,163 g gestiegen war. In 20 Liter dieses Weines hing er eine Kette von Karottenschnitten von 1,50 m Länge. Nach Verlauf eines Monats war der Säuregehalt auf 9,065 g und nach dem Einhängen einer neuen Kette auf 8,33 g gesunken. Bei einem zweiten Weine wurde durch diese Behandlung der Säuregehalt von 6,468 g auf 4,998 g herabgesetzt. Die chemische Zusammensetzung der Weine wird dadurch nicht verändert; einige Bestandtheile der Karotten werden aufgelöst, die dem Weine einen süsslichen, nicht unangenehmen Karottengeschmack geben. Der Essigpilz wird durch die Karotten nicht zerstört, die Weine werden daher beim Stehen wieder saurer und müssen bald getrunken werden. Das Verfahren ist nur für kleinere Weinmengen anwendbar. *K. Windisch.*

P. Radulescu: Die Frucht des Zwerghollunders (Sambucus ebulus). — Bul. Soc. de Sciinte din Bucuresci 1899, 8, 636; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 31.

Der Saft der Beeren des Zwerghollunders wird neben Kermes und Schwarzkirschen in Rumänien meist zum Färben des Weines benutzt. Der Verf. theilt die Analysen der reifen Beeren, des Mostes sowie des vergohrenen Saftes mit und beschreibt die für den letzteren charakteristischen Reaktionen sowie das Absorptionsspektrum des Hollunderfarbstoffs. Dasselbe charakterisirt sich durch die vollständige Auslöschung bis auf den zwischen 78 und 88 liegenden Theil des Roth. *A. Hebebrand.*

G. Guérin: Nachweis und schnelle Bestimmung der schwefligen Säure im Wein, Obstwein und Bier. Annal. chim. anal. 1899, **4**, 386—387.

Man bringt einige ccm der auf schweflige Säure zu prüfenden Flüssigkeit in ein Fläschchen, das mit einem Stopfen verschlossen wird, durch welchen eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre führt. Man erhitzt und hält an die Glasspitze einen Streifen Filtrirpapier, der mit einer Lösung von 0,10 g Kaliumjodat, 2—3 ccm Stärkelösung und 10 Tropfen Schwefelsäure getränkt ist. Wenn die Flüssigkeit schweflige Säure enthält, wird das Papier blau. — Zur raschen Bestimmung der schwefligen Säure löst man 14 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 12 Vol.-% in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser zu 1 Liter. Man giebt in mehrere Gläser

10 ccm der auf schweflige Säure zu prüfenden Flüssigkeit und der Reihe nach 1, 2, 3 . . . ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung. Hierauf prüft man die Flüssigkeiten nach dem zuvor beschriebenen Verfahren auf schweflige Säure. Durch jeden ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung werden 0,1 g schweflige Säure im Liter der zu prüfenden Flüssigkeit zu Schwefelsäure oxydirt. Wenn daher z. B. in der mit 3 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung versetzten Flüssigkeit keine schweflige Säure mehr nachgewiesen werden kann, so enthält der Wein u. s. w. weniger als $0{,}1 \cdot 3 = 0{,}3$ g schweflige Säure im Liter. Um zu genaueren Ergebnissen zu kommen, setzt man nach $^1/_{10}$ ccm fortschreitende Mengen der Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. *K. Windisch.*

X. Rocques: Die schweflige Säure in den Weinen. — Annal. chim. anal. 1900, 5, 92—94.

Verf. beschreibt einen „Sulfidosimeter" genannten Apparat zur Prüfung der Weine auf ihren Gehalt an schwefliger Säure; derselbe ist für Nichtchemiker (Weingutsbesitzer und Weinhändler) bestimmt. Er besteht aus einer Glasröhre mit mehreren Theilstrichen, die sich oben zu einer Kugel erweitert. Man bringt in die Röhre eine bestimmte Menge Wein, hierauf Alkalilauge, nach $^1/_4$-stündigem Stehen Stärkelösung, alsdann Schwefelsäure und zuletzt aus einem Messgläschen Jodlösung. Die Menge der letzteren ist so berechnet, dass sie genau 200 mg schweflige Säure im Liter Wein oxydirt; tritt daher Entfärbung ein, so enthält der Wein mehr als 200 mg schweflige Säure im Liter, färbt sich die Mischung blau, so enthält er weniger schweflige Säure. — Rocques spricht sich für folgende Grenzzahlen für den Gehalt der Weine an schwefliger Säure aus: Weine, die im Liter mehr als 200 mg schweflige Säure enthalten, oder solche, die nach der völligen Oxydation ihrer gesammten schwefligen Säure mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten würden, sind vom Verkehr auszuschliessen. Verf. warnt vor einer zu engen Begrenzung der schwefligen Säure im Wein; zur Herstellung der süssen Likörweine der Gegend von Sauternes sei z. B. eine genügende Menge schwefliger Säure nothwendig, um die weitere Vergährung des Zuckers hintanzuhalten. *K. Windisch.*

Giulio Paris: Ueber Nachweis von Fluor im Wein. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 685 bis 686.

Man sammelt die Asche von 50 ccm Wein in einem kleinen Platintiegel, giebt etwas gefällte Kieselsäure und $^1/_2$—1 ccm konc. Schwefelsäure hinzu und schliesst den Tiegel mit seinem Deckel, an dessen konvexe (nach dem Inneren des Tiegels gerichtete, untere) Seite man einen Tropfen destillirtes Wasser bringt, während man die obere konkave Seite des Tiegeldeckels mit kaltem Wasser füllt. Man erwärmt den Tiegel 5 Minuten über einer kleinen Flamme, lässt dann abkühlen, bringt den an dem Tiegeldeckel hängenden Tropfen auf ein Deckgläschen, auf welchem eine dünne Schicht Kanadabalsam gleichmässig ausgebreitet ist, und fügt 2 oder 3 Krystalle von reinem Kochsalz hinzu. Nach $^1/_2$—1 Stunde prüft man das Präparat unter dem Mikroskope. Bei Gegenwart von Fluor im Wein treten hexagonale Prismen von Natriumhydrofluorsilikat auf, die man zweckmässig auch im polarisirten Lichte betrachtet (Vergrösserung 1:100 linear). Auf diese Weise kann man noch 0,005 g Fluor in 1 l Wein nachweisen; ein Zusatz von Chlorcalcium zum Weine ist nicht nöthig.

K. Windisch.

Weinstatistik für Deutschland. XI. — Zeitschr. anal. Chem. 1899, **38**, 545—614.

I. Gesammtübersicht [illegible]

A. Moste.

Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Gr[illegible]	
			Zucker (Invertzucker)	Extrakt
Rheinhessen (Mayrhofer)	101 (38)	1,060 —1,1494	13,36—39,12	16,55—25,[illegible]
Rheinhessen (Koch)	178	1,055 —1,163	—	—
Bergstrasse, Oberhessen und Odenwald	71	1,0415—1,1100	8,86—23,95	10,90—29,[illegible]
Mosel und Saar	96	1,050 —1,119	11,37—26,13	—
Rheinpfalz	124	1,0315—1,171	6,17—35,98	8,06—45,[illegible]
Lindau	7	1,039 —1,068	—	—
Württemberg	14	1,0648—1,080	11,92—16,41	17,03—21,[illegible]
Unterfranken (Omeis)	37	1,0303—1,1045	—	7,83—27,[illegible]
Unterfranken (Medicus)	15	1,0722—1,1028	15,80—23,42	14,14—27,[illegible]

B. Weine.

Weinbaubezirk	Zahl der untersuchten Proben	Specifisches Gewicht	Alkohol %	Auf 100 Theile Alkohol Glycerin	Extrakt %
Rheinhessen	26	—	5,38—10,07	5,88—11,78	1,95 — 3,18
Bergstrasse[1])	44	0,9916—0,9988	5,89—10,69	6,76—12,91	1,7784— 2,69[illegible]
Mosel und Saar[1])	25	0,9925—0,9983	6,02—10,07	7,0 —13,3	1,765 — 3,17
Rheinpfalz	17	0,9932—1,0509	7,09—10,68	6,74—12,72	1,89 —17,16
Baden	18	0,9948—0,9998	5,20— 8,70	—	1,81 — 2,72
Unterfranken (Omeis)[1]) . .	62	0,9933—1,0014	3,93—10,14	7,5 —11,8	1,820 — 4,01[illegible]
Unterfranken (Medicus)[1]) .	12	0,9934—1,0018	6,93—10,22	8,6 —11,6	2,51 — 4,53
Elsass-Lothringen[1]) weiss . .	38	—	4,83— 8,70	7,2 —10,3	1,728 — 2,46[illegible]
Elsass-Lothringen[1]) roth . .	8	—	5,04— 7,12	6,8 — 9,4	1,976 — 3,32[illegible]

[1]) Bei keinem der untersuchten Weine von der Bergstrasse, von der Mosel und Saar, [illegible] von der Bergstrasse und aus Unterfranken enthielt weniger als 0,4 g freie Säure.

Von den Weinen von der Bergstrasse und aus Unterfranken mit mehr als 0,5 g Gesammt[illegible] Extrakt oder 1 g glycerinfreien Extrakt und kein Wein mehr Glycerin als ²/₃ des Extraktes minus nicht[illegible]

II. Weinbaubezirk [illegible]

Mittelwerthe und Schwankungen [illegible]

Bezeichnung der Weine		Alkohol g	Extrakt g
1896-er Weine:			
Weissweine	Mittel	6,02	2,18
	Schwankungen	4,53—7,87	1,685—2,422
Rothweine	Mittel	7,37	2,31
	Schwankungen	6,70—7,87	1,863—2,613
1897-er Weine:			
Weissweine	Mittel	7,0	2,11
	Schwankungen	4,83—8,70	1,782—2,487
Rothweine	Mittel	6,40	2,52
	Schwankungen	5,64—7,12	1,976—3,324

…Jahrgang 1897.

A. Moste.

…100 ccm

…Nichtzucker	Freie Säure	Gesammt-Weinsäure	Freie Weinsäure	Mineralbestandtheile
—	0,66 —1,29	0,315—0,66	0,006—0,038	0,24 —0,67
—	0,70 —1,60	—	—	—
2,18—5,07	0,80 —1,609	—	0—0,216	0,218—0,536
—	0,885—1,875	—	—	—
1,87—9,06	0,70 —2,13	—	—	0,218—1,022
—	0,78 —1,13	—	—	—
—	1,12 —1,61	—	—	0,194—0,408
—	0,741—1,424	—	—	0,238—0,420
2,81—5,37	0,817—1,38	0,295—0,55	0—0,103	0,262—0,559

B. Weine.

…Mineralstoffe %	Auf 100 Theile Extrakt Mineralstoffe	Freie Säure	Ausnahmen[1]): Von 100 Weinen enthielten					
			mehr als 10 Theile Glycerin auf 100 Th. Alkohol	weniger als 0,14 Th. Mineralstoffe	auf 100 Theile Extrakt an Mineralstoffen			
					mehr als 12 Theile	mehr als 11 Theile	weniger als 9 Theile	weniger als 8 Theile
…–0,312	6,79—13,73	0,42 —0,994	—	—	—	—	—	—
…–0,3978	8,66—18,08	0,4350—1,0500	4,5	0	34	52,3	4,5	0
…–0,26	—	0,435 —0,9675	—	—	—	—	—	—
…–0,354	—	0,59 —1,16	—	—	—	—	—	—
…–0,292	—	0,54 —1,07	—	—	—	—	—	—
…–0,302	5,3 —12,7	0,493 —1,036	21,8	5	1,6	3,3	76,6	61,6
…–0,3118	4,7 —11,7	0,450 —0,802	33	0	0	16,6	83,3	75
…–0,283	—	0,49 —0,92	—	—	—	—	—	—
…–0,393	—	0,49 —0,905	—	—	—	—	—	—

…franken und Elsass-Lothringen war der Extrakt-Rest (säurefreies Extrakt) unter 1; kein Wein

…rin und mehr als 10 Theilen Glycerin auf 100 Theile Alkohol enthielt kein Wein weniger als 1,8 g …tige Säure.

…-Lothringen.

… statistischen Weinuntersuchungen.

Freie Säure g	Asche g	Phosphorsäure (P_2O_5) g	Auf 100 Theile Alkohol kommen Glycerin	Säurefreies Extrakt g
0,76	0,22	0,029	8,8	1,42
0,615—1,070	0,183—0,310	0,0154—0,0481	7,2—10,4	1,038—1,74
0,62	0,23	0,033	7,9	1,69
0,545—0,665	0,169—0,278	0,022—0,044	6,8—8,9	1,318—1,948
0,63	0,214	0,028	8,6	1,46
0,49—0,92	0,164—0,283	0,0141—0,0476	7,2—10,5	1,158—1,777
0,65	0,29	0,036	8,3	1,87
0,49—0,905	0,212—0,393	0,0249—0,0542	6,8—9,4	1,45—2,63

K. Windisch.

Otto Rosenheim und Philip Schidrowitz: Einige Analysen von modernen „trockenen" Schaumweinen. — Analyst 1900, **25**, 6—9.

Die Verff. untersuchten eine Anzahl „trockener" (zuckerarmer) französischer Schaumweine. Am auffallendsten sind die ungewöhnlich niedrigen Aschengehalte der Weine. Schon L. Grünhut (Zeitschr. anal. Chem. 1898, **37**, 231; diese Zeitschrift 1898, **1**, 580) hatte dies beobachtet und auf eine starke Streckung der zur Herstellung der Schaumweine verwendeten Stillweine mit Wasser zurückgeführt. P. Kulisch (Zeitschr. angew. Chem. 1898, 573; diese Zeitschrift 1899, **2**, 251) hatte aber nachgewiesen, dass diese Annahme von Grünhut irrig ist und dass der niedrige Aschengehalt der Schaumweine durch die Art der Herstellung derselben erklärt wird. Zur Bereitung der besseren Schaumweine wird meist Wein verwendet, der aus blauen Trauben gewonnen wird; die Trauben werden in diesem Falle nach dem Keltern sofort nur ganz schwach gepresst, so dass den Hülsen und Kämmen nur sehr wenig Mineralbestandtheile entzogen werden. Ausserdem findet eine Verdünnung der Weine durch den Likörzusatz statt. Die Verff. schliessen sich den Darlegungen Kulisch's vollständig an. — Da in der Litteratur nur wenige Schaumweinanalysen vorliegen, sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Rosenheim und Schidrowitz in der nachstehenden Tabelle hier mitgetheilt. *K. Windisch.*

No.	Bezeichnung	Jahrgang	Spec. Gew. bei 15° C.	Drehung im 200 mm-Rohre des Laurent'schen Halbschattenapparates	Alkohol Gewichts %
1	Pommery et Greno. Champagne nature	1892	0,9904	— 0,23°	**11,11**
2	Clos des Cordeliers. Reserve, brut	-	0,9958	— 0,38°	**9,87**
3	Veuve Cliquot Ponsardin, brut	-	0,9909	— 0,10°	**9,97**
4	Veuve Monnier et ses Fils. Grand vin, extra sec	-	0,9989	— 0,75°	**9,96**
5	Heidsieck Dry Monopol, special cuvée	-	0,9939	— 0,38°	**10,72**
6	Binet Fils et Cie. Dry élite	-	0,9929	— 1,00°	**11,87**
7	Pommery et Greno. Extra sec	1893	0,9911	— 0,48°	**10,74**
8	Perrier et Jonet. Extra dry	-	0,9927	— 0,15°	**9,96**
9	Jules Mumm et Cie. Extra dry	-	0,9942	— 0,75°	**10,96**
10	Renaudin, Bollinger et Cie. Extra quality, very dry	-	0,9897	— 0,10°	**11,40**
11	Laurent Perier et Cie. Grand vin sans sucre . .	-	0,9930	— 0,61°	**10,79**
12	Veuve Cliquot Ponsardin, dry	-	0,9940	— 0,66°	**11,45**
13	Pfungst Frères et Cie. Ay-champagne, Carte d'or	-	0,9934	— 0,66°	**11,04**

J. Laborde und L. Moreau: Ueber die Bestimmung der Bernsteinsäure in gegohrenen Flüssigkeiten. — Ann. Inst. Pasteur 1899, **13**, 657—664.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der Bernsteinsäure in gegohrenen Flüssigkeiten (Pasteur, Macagno, Girard) sind nur mit grossem Zeitaufwand ausführbar und führen zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen, da Bernsteinsäure bei Gegenwart von Glycerin während des Eindampfens der gegohrenen Flüssigkeit in den entsprechenden Glycerinester übergeht und sich der acidimetrischen Bestimmung entzieht. Es ist nun den Verff. gelungen, eine neue Methode auszuarbeiten, die diese Mängel nicht mehr besitzt. Dieses Verfahren besteht in Folgendem: Eine bestimmte Menge der Flüssigkeit (50—100 ccm) wird mit 20 g weissem, ein wenig grobkörnigen Sand, der vorher mit Salzsäure gewaschen und dann ausgeglüht ist,

vermischt. Man verdampft auf dem Wasserbade in einer flachen Porzellanschale zur Trockne, wobei auf eine gute Mischung des Sandes mit der Flüssigkeit zu achten ist. Nach dem Erkalten lässt man die hart gewordene Masse einige Stunden an der Luft stehen, wodurch sie erweicht und sich nun leicht in einen Kolben (250 ccm) überführen lässt. Nachdem man die noch etwa in der Schale haftenden Reste durch neuen Sand und Aether entfernt hat, giebt man in den Kolben 100 g Schrotkörner (Grösse No. 4) und 30 ccm Aether, schüttelt das Ganze tüchtig durch und filtrirt den Auszug durch ein glattes Filter. Man setzt von Neuem Aether zu der Masse und wiederholt das Ausschütteln und Filtriren bis zu ihrer vollständigen Erschöpfung. Den Aether destillirt man ab, löst den Rückstand in wenig kochendem Wasser, giebt einige Tropfen Phenolphtaleïn und darauf langsam $^{1}/_{10}$ Normal-Kalilauge hinzu. Nach erfolgtem Farbenumschlag setzt man einen Ueberschuss von Kalilauge hinzu — ungefähr die Hälfte der schon angewandten Menge —, dampft zur Verseifung der Glycerinester die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, titrirt das freie Alkali durch Zusatz von überschüssiger $^{1}/_{10}$ N.-Schwefelsäure zurück, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure einen Augenblick auf und bestimmt die überschüssige Schwefelsäure durch $^{1}/_{10}$ N.-Kalilauge. Hieraus berechnet man die Gesammtmenge der vorhandenen Bernsteinsäure. Man erhält bei diesem Verfahren etwas zu hohe Zahlen (0,1—0,2 ‰),

…ammt- …, als …säure …chnet	Nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet	Flüchtige Säuren, als Essigsäure berechnet	Extrakt	Asche	Gesammtweinsäure	Zucker (als Invertzucker berechnet)	Glycerin	Kohlensäure	Reducirter Extrakt (Extrakt — Zucker + 0,1)	Auf 100 Theile reducirtes Extrakt kommen Theile Asche
	g in 100 ccm									
0,522	0,457	0,052	2,095	0,117	0,220	0,336	0,755	0,827	1,859	6,29
0,403	0,343	0,048	2,856	0,097	0,399	1,061	0,628	0,885	1,895	5,12
0,323	0,271	0,042	1,978	0,252	0,276	0,132	0,764	0,779	1,946	12,91
0,689	0,627	0,049	3,767	0,127	0,224	1,950	0,925	0,635	1,917	6,61
0,599	0,535	0,051	2,707	0,116	0,210	0,920	0,910	0,955	1,887	6,14
0,347	0,281	0,053	2,720	0,127	0,228	0,988	0,677	0,786	1,832	6,93
0,501	0,432	0,056	2,295	0,110	0,218	0,784	0,650	0,812	1,611	6,82
0,543	0,467	0,059	2,318	0,113	0,249	0,723	0,818	0,775	1,695	6,66
0,603	0,528	0,060	2,914	0,122	0,245	1,187	0,776	0,814	1,827	6,67
0,384	0,278	0,085	1,999	0,156	0,256	0,377	0,592	1,021	1,722	9,05
0,626	0,554	0,058	2,523	0,115	0,237	0,844	0,668	0,943	1,779	6,46
0,480	0,418	0,050	3,033	0,105	0,204	1,386	0,905	—	1,747	6,01
0,635	0,577	0,046	2,639	0,125	0,294	0,814	0,662	—	1,925	6,49

namentlich bei den gewöhnlichen jungen Weinen, da ein Theil der flüchtigen Säuren beim Eindampfen nicht vollständig vertrieben werden kann. Dieser Fehler lässt sich jedoch vollständig dadurch beseitigen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit mit Weinsäure versetzt und die flüchtigen Säuren destillirt. Den freie Weinsäure enthaltenden Rückstand behandelt man wie oben angegeben, hierbei geschieht es häufig, dass kleine Mengen Weinsäure gleichzeitig mit der Bernsteinsäure in den ätherischen Auszug übergehen. Man muss dann die Weinsäure als Weinstein entfernen. Hat man es mit unvollständig vergohrenen Flüssigkeiten zu thun, die mehr als 10 % Zucker enthalten, so muss man diesen erst durch Eindampfen der Flüssigkeit mit 10—20 ccm Alkohol entfernen. Darauf bringt man nach und nach 50 ccm Aether in den Kolben, schüttelt tüchtig mit Schrot und verfährt im Uebrigen nach der oben angegebenen Methode. *Max Müller.*

Loock: Weinfabrikation in Luxemburg. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 417 bis 419.

Die Luxemburger Weingrosshandlung Grevé & Co. bietet Rothweine von 22 Mark an für das Hektoliter unter Garantie für Naturreinheit (verzollt), Südweine zu 60 bis 90 Mark an. Einige dieser Weine ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

g in 100 ccm	Bordeaux	Sherry	Malaga	Madeira	Vermouth di Torino		Portwein	
					I	II	I	II
Alkohol	—	—	—	—	11,770	11,880	—	—
Extrakt	7,370	2,426	18,620	15,860	16,740	18,640	20,590	19,590
Zucker (Dextrose)	—	2,010	12,500	4,250	8,500	14,500	8,750	7,000
Freie Säure . .	0,728	0,602	0,660	0,472	0,493	0,510	0,436	0,523
Mineralstoffe . .	0,418	0,209	0,607	0,270	0,171	0,101	0,299	0,296
Phosphorsäure . .	0,026	0,015	0,031	0,050	0,002	0,009	0,044	0,033

Der Bordeauxwein kostet 45 Mark für 100 l verzollt ab Luxemburg; er ist als „type" bezeichnet. Woraus der hohe zuckerfreie Extraktrest der Süssweine bestand, konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden. *K. Windisch.*

Hermann Müller-Thurgau: Der Milchsäurestich der Obst- und Traubenweine. — Weinbau u. Weinhandel 1899, 17, 486 und 494—495.

In säurearmen, aus Süssäpfeln oder Frühbirnen hergestellten Obstweinen tritt häufig Milchsäurestich auf, wodurch die an sich faden Weine saurer und in Folge von Kohlensäureentwicklung auch frischer werden. Der Milchsäurestich wird durch mehrere Bakterien bewirkt, die meist von der abgesetzten Hefe ausgehen. Bei hohem Säure- sowie Gerbstoffgehalte gedeihen die Milchsäurebakterien nicht gut. Ein Rest von unvergohrenem Zucker begünstigt den Milchsäurestich, aber nicht bedeutend. In theilweise entsäuerten Obstmosten wurden nach dem Zusatze der Milchsäurebakterien Säurezunahmen bis zu mehr als 1% festgestellt. Als Mittel zur Verhütung des Milchsäurestiches werden angeführt: Genügend hoher Säure- und Gerbstoffgehalt durch Auswahl geeigneter Obstsorten; rechtzeitige Ernte des Obstes zur Vermeidung von Säureabnahmen bei der Ueberreife, richtig geleitete Gährung, eventuell Anwendung von Reinhefe, um den Zucker ganz zu zerlegen; frühzeitiger Abstich der Obstweine von der Hefe zur Vermeidung von Aepfelsäurezersetzungen; mässiges Schwefeln der Fässer. Ganz sicher lässt sich der Milchsäurestich bei säurearmen Mosten nur durch Pasteurisien verhindern. *K. Windisch.*

F. Hirschfeld und Jacob Meyer: Ueber alkoholfreie Ersatzgetränke. — Berl. klin. Wochenschr. 1899, 36, 1055—1057.

Verff. untersuchten ein in dem Handel unter dem Namen „Frada" vorkommendes Getränk, das aus dem ausgepressten Saft von Aepfeln, Heidelbeeren oder ähnlichen Obstarten bestehen soll. Der süsse Geschmack dieses Saftes wird durch Zusatz von Citronensäure verdeckt und das Ganze durch Zugabe von Natriumkarbonat mehr oder weniger neutralisirt. Die Frada entwickelt in Folge dessen beim Oeffnen der Flasche etwas Kohlensäure. Der Geschmack des Getränkes ist ein angenehm erfrischender. Beim Eindampfen entsteht eine Art Mus, ähnlich dem sogen. Obstkraut. Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

100 ccm enthalten	Apfelfrada g	Heidelbeerfrada g
Alkohol	0	0,5
Extrakt	9,59	12,28
Mineralstoffe	0,48	0,41
Säure	0,40	1,13
Traubenzucker	3,45	9,17
Rohrzucker	4,90	1,98

Da die einzelnen Früchte je nach den verschiedenen Jahrgängen und den wechselnden Entwicklungsbedingungen eine veränderliche Zusammensetzung haben, darf man obige Zahlen als keine feststehenden betrachten. Verff. rathen zur Anwendung der Frada, die eine ca. 10%-ige Nährstofflösung darstellt, bei Erkrankungen der Nerven, der Nieren und des Magens; sie warnen jedoch davor, die Frada an Stelle von Bier oder Wein in gesunden Tagen zu benutzen, da hierdurch eine Ueberernährung herbeigeführt und diese leicht zur Glykosurie führen könnte. Verff. haben ferner ein alkoholfreies „Bier" an sich selbst geprüft. Die Trockensubstanz des Getränkes betrug 11%, der Gehalt an Zucker und zwar an Maltose ca. 7%, der Geschmack war ein sehr süsser. Verff. haben deshalb dieses Gebräu mit Pilsener Bier zusammengemischt und so ein alkoholarmes, nährstoffreiches, für Gesunde trinkbares Gemisch hergestellt. *Max Müller.*

Fr. Bolm: Analysen von 1898-er Rheingauer Mosten. — Weinbau und Weinhandel 1900, **18**, 62.

Spirituosen und Essig.

G. Halphen: Nachweis von Benzol in regenerirtem Spiritus. — Journ. Pharm. Chim. 1899, [6], **11**, 373—375.

Es ist vorgeschlagen worden, den für Beleuchtungs- und Heizzwecke bestimmten Spiritus mit Benzol zu denaturiren. Das Verfahren würde praktisch verwerthbar sein, wenn es gelänge, die beim Regeneriren des denaturirten Spiritus in dem Alkohol verbleibenden Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Nach den Versuchen des Verf. ist dieser Nachweis leicht ausführbar durch Ueberführung des Benzols oder seiner Homologen in Nitroverbindungen, Reduktion derselben, Diazotirung der entstandenen Amine und Verkuppelung der Diazoverbindungen mit Naphtolen. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe vom Alkohol geschieht durch Schütteln von etwa 20 ccm Spiritus mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff und Hinzufügung von 200 ccm Salzwasser (20%-ig). Die Schwefelkohlenstofflösung wird nach dem Trennen von der wässerigen Schicht mit 1 ccm eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure (10 ccm) und rauchender Salpetersäure (1 ccm) etwa 3 Minuten lang durchrührt, der Schwefelkohlenstoff abgegossen und der Rest desselben durch vorsichtiges Hinzufügen von Wasser (5 ccm) zum Verdampfen gebracht. Die mit Aether und der weiter verdünnten Lösung aufgenommenen Nitrokörper werden nach dem Abdampfen des Aethers in schwach salzsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, die erhaltenen Amine mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung diazotirt und die Reaktionsgemische nach dem Versetzen mit Soda im geringen Ueberschuss mit einer alkalischen α-Naphtollösung kombinirt. Eine orangerothe Färbung verräth die Gegenwart von Benzol in dem Untersuchungsobjekte. *A. Hebebrand.*

R. Frühling: Eier-Kognak. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, **6**, 62—64.

Verf. theilt folgenden analytischen Befund über einen Eier-Kognak mit:

Alkohol	Stickstoff-substanz	Fett	Stickstofffreie Extraktstoffe	Zucker	Asche	Phosphor-säure	Wasser
9,20 %	1,51 %	0,76 %	34,02 %	26,4 %	0,25 %	0,092 %	54,26 %

Das spec. Gewicht betrug 1,1271 bei 17,5° C. Die Farbe war graugelb, der Geschmack angenehm, das Aussehen mehlsuppenartig und unappetitlich. Der Zucker war ausschliesslich als Stärkezucker vorhanden; auf Zusatz von Jodlösung färbte sich die Masse dunkelblau, enthielt demnach Stärkekleister.

Der Eier-Kognak wurde beanstandet. Bei der Gerichtsverhandlung erklärte der Fabrikant auf Befragen, dass er zur Herstellung von je 30 l dieser Waare verwende: 10 l Verschnittkognac (1/3 Kognak, 2/3 Sprit), 10 l Syrup (hauptsächlich Kapillarsyrup), 2 Schock Eier (= 5 Liter), 5 Liter Wasser und 1 Pfund Stärke.

Ein Liter koste ihm 1,25 Mk. und werde zu 2,50 Mk. verkauft.

Auf 1 l des nach diesem Recept bereiteten Eier-Kognaks würden somit 4 Eier entfallen. Rechnet man den Gehalt des Eies an Stickstoffsubstanz zu 12,55 %, an Fett zu 12,11 % und den Inhalt des Eies zu 47 g, so enthalten 4 Eier 23,6 g Stickstoffsubstanz und 22,8 g Fett, die sich in jedem Liter obigen Getränkes finden müssten, thatsächlich wurden aber nur 17,0 g Stickstoffsubstanz und 8,6 g Fett gefunden.

Legt man die für Fett gefundene Zahl zu Grunde, so berechnet sich daraus ein Gehalt von 1 1/2 Ei (Eigelb und Eiweiss) im Liter, der überschiessende Theil der Stickstoffsubstanz dürfte einem Zusatze von billigerem Eiweiss zuzuschreiben sein.

Zwei sachverständige Fachleute gaben an, dass unter dem Namen „Eier-Kognak" ein durch Vanille oder sonst gewürztes, lediglich aus Eiern (eigentlich nur aus Eigelb), Kognak und Zuckersyrup bereitetes Gemisch zu verstehen sei; sie bezifferten den Gehalt an Eiern bezw. Eidottern je nach der Qualität der Waare auf 8—16 Stück und mehr im Liter. Der Zusatz von Stärkesyrup wurde als allgemein gebräuchlich und der erforderlichen Konsistenz wegen für nothwendig erklärt; den Zusatz von Stärke erklärte der eine Fachmann für „durchaus ungehörig", der andere für „früher nicht üblich", fand aber im vorliegenden Falle nichts dagegen einzuwenden. Den Eier-Kognak selbst erklärte der erste Fachmann für „ekelerregend", der zweite für völlig „einwandfrei".

Die chemischen Sachverständigen beanstandeten hauptsächlich den Zusatz von Stärkekleister, der sich als Betrug kennzeichne.

Das Gericht hielt die überaus geringe Verwendung von Eisubstanz, die bei einem Eier-Kognak als einer seiner Hauptbestandtheile anzusehen sei, sowie den Zusatz von Stärkekleister für strafwürdig. *H. Röttger.*

Veley: Die Mikroben des trüben Rums. — Int. Sugar Journ. 1900, **2**, 186; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 115.

Verf. hält seine Behauptungen über Vorkommen und Schädlichkeit dieser Organismen aufrecht und hält sie für verwandt oder identisch mit dem Bac. viscosus bruxellensis van Laer's. *H. Röttger.*

Harrison und **Scard:** Ueber fehlerhaften Rum. — Int. Sugar Journ. 1900, **2**, 331; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 196.

Die von Veley (Vergl. das vorstehende Referat) gefundenen Organismen sind, wie seine eigenen Zeichnungen zeigen, identisch mit solchen, die in allen tropischen Zuckerfabriken vorkommen und haben mit Trübungen und sonstigen Fehlern des Rums nichts zu thun. *H. Röttger.*

D. Crispo: Die Bestimmung der Stärke in Hefen. — Annal. Chim. anal. 1899, 7, 290—291.

Verf. wendet sein Verfahren (Vergl. diese Zeitschrift 1900, 3, 548) auch zur Bestimmung der Stärke in Hefen an. Dasselbe ist umständlich und erfordert eine mechanische Trennung der Hefe von den Stärketheilchen, bevor die Lösung der Stärke in Kalilauge erfolgen kann. Da bei dem Abschlämmen bezw. Filtriren durch Gaze, Verluste nicht zu vermeiden sind, welche Verf. auf durchschnittlich 11 % schätzt, muss eine dementsprechende Korrektur angebracht werden; trotzdem stimmen die Bestimmungen in bekannten Gemischen bis auf $\pm$ 0,7 %. *J. Mayrhofer.*

R. E. Doolittle und W. H. Hess: Obstweinessig, seine festen Bestandtheile und Aschenbestandtheile. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 22, 218—220.

Der Umstand, dass in den letzten Jahren Obstweinessige in den Handel kamen, welche nach ihrem Extrakt- und Aschengehalt zwar unverdächtig, dennoch bei näherer Untersuchung und nach ihrem Aussehen sich nicht als echte Obstweinessige erwiesen, veranlasste die Verff., die Beschaffenheit des Trockenrückstandes und der Mineralbestandtheile echter Obstweinessige näher zu studiren.

Der Trockenrückstand echter Produkte besteht aus Glycerin, Eiweisssubstanzen, gummiartigen Stoffen, Aepfelsäure und anderen organischen Säuren und Mineralsubstanzen. Derselbe ist optisch inaktiv, Fehling'sche Lösung wird nicht oder nur wenig reducirt. Der durch die voraufgegangene Klärung mit Bleiacetat entstandene Niederschlag ist schwer, flockig, hellrothbraun gefärbt. Die Asche enthält hauptsächlich Kali, wenig Schwefelsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia etc. Der Gesammtaschengehalt soll nicht weniger sein als 0,25 %. Die Zusammensetzung der Asche einer grösseren Anzahl von reinen Obstessigen, sowie die Aschenanalyse von 2 verdächtigen Essigen und von einem Apfeltresteressig ergab:

	Reiner Obstweinessig	Tresteressig	Verdächtige Essige	
	%	%	1.	2.
Calciumoxyd (CaO)	3,40—8,21	4,73	4,70	37,95
Magnesiumoxyd (MgO) . . .	1,88—3,44	4,12	2,00	2,22
Kaliumoxyd (K_2O)	46,33—65,64	37,00	0	7,84
Natriumoxyd (Na_2O)	Spuren	Spur	49,71	Spur
Schwefelsäure (SO_3)	4,66—16,29	34,78	27,04	12,74
Phosphorsäure (P_2O_5)	3,29—6,66	9,66	0,005	1,82
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	0 —Spur	Spur	Spur	1,60
Kohlensäure, Verlust etc. . .	40,44—0	9,61	16,54	35,83
Zucker vor der Inversion . .	0—14	0	42,88	56,82
- nach - - . .	0—10	0	33,36	57,04
Polarisation vor der Inversion	0	0	+ 40,7°	— 31,14°
- nach - -	0	0	+ 38,8°	— 34,25°

Demnach war der Essig No. 1 mit Essigessenz, Glukose und Soda, No. 2 mit Essigessenz, Apfelwein und Kalk hergestellt. *H. Röttger.*

Aug. Ludw. Frobenius: Vanillin in Essigessenzen. — Chem.-Ztg. 1900, 24, 369.

Veranlasst durch die Veröffentlichung von A. Stocky, „Vanillin in Weinessig" (Diese Zeitschr. 1900, 3, 235), berichtet Verf., dass er in der Frankfurter Essigessenz von Gebr. Bier, Birkenfeld, neben Spuren eines Terpens einen Körper — wahrscheinlich Koniferin — gefunden habe, der bei der Oxydation Vanillin liefert. Verf. wird weitere Untersuchungen anstellen und demnächst über das Ergebniss berichten. *H. Röttger.*

Durien: Neue Methode der Essigsäurebestimmung im Weinessig. — Journ. Pharm. Chim. 1900 [6], **11**, 22—23. *H. Röttger.*

E. Rolants: Alkoholgewinnung aus Feigen der Berberei. — Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 370.

Veranlasst durch das Referat über die Arbeit Rolants hatte Herr Dr. Hugo Mastbaum in Lissabon die Freundlichkeit, darauf hinzuweisen, dass es sich in der Arbeit von Rolants wahrscheinlich nicht um eigentliche Feigen, sondern um Cactusfeigen (Opuntien) handelt, welche „Berberfeigen“ „figues de Berberie“ genannt werden. Die eigentlichen Feigen (Ficus) sind natürlich viel zuckerreicher als die Berberfeigen.

A. Marbach: Jahresbericht über die Fortschritte der Gährungstechnik mit besonderer Berücksichtigung der Presshefe- und Spiritusindustrie. — Oesterr. Chem. Ztg. 1900, **3**, 106—108.

Patente.

F. Sauer in Wandsbeck: Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten. D.R.P. 110 484 vom 19. Januar 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 710.

Die alkoholische Flüssigkeit wird mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt und der Einwirkung von Induktionsströmen ausgesetzt, wodurch der aus dem Wasserstoffsuperoxyd austretende Sauerstoff in statu nascendi eine Oxydation der in der Flüssigkeit befindlichen Verunreinigungen und Ueberführung derselben in aromatische Verbindungen veranlasst.

Raoul Morel de Tangry in Antwerpen: Verfahren zum Altern alkoholischer Flüssigkeiten. D.R.P. 108 063 vom 29. December 1897. — Patentbl. 1900, **21**, 430.

Das Verfahren besteht darin, dass die alkoholischen Flüssigkeiten durch eine Anzahl kommunicirender Gefässe, und zwar im Gegenstrom zu den diese Gefässe beheizenden Rohrkörpern hindurchgeleitet und dabei stufenweise erwärmt werden. — In diesen Gefässen sind vertikale Scheidewände derartig angeordnet, dass die Flüssigkeiten im Zickzackweg durch die Gefässe hindurchfliessen. Die durch die Erwärmung verflüchtigten Producte werden durch Kondensatoren, welche innerhalb der Gefässe in geeigneter Weise angebracht sind, verdichtet, fallen in Rinnen, die unterhalb der Kondensatoren angeordnet sind und werden von hier aus den Gefässen abgeleitet.

Carl Dormeyer in Stettin: Verfahren zur Gewinnung der Eiweissstoffe aus Hefe. D.R.P. 111 915 vom 18. 4. 99. — Patentbl. 1900, **21**, 947.

Man erhitzt die Hefe auf etwa 91°, worauf die flüssige Masse, die aus koagulirtem Eiweiss und Zellmembranen einerseits und aus einer Lösung von Extraktivstoffen und phosphorsaurem Kali andrerseits besteht, abgepresst und mit Wasser ausgelaugt wird. Der von schädlichen Beimengungen befreite, aus koagulirten Eiweissstoffen bestehende Rückstand wird nun der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die Eiweisskörper in die nicht koagulirbare Form übergeführt werden.

Richard Rückforth in Stettin: Verfahren zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe. D.R.P. 107 249 vom 22. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**. 174.

Das Verfahren besteht darin, dass man gewaschene und gereinigte Hefe gefrieren lässt und die darauf zerkleinerte Masse einer plötzlichen Erwärmung aussetzt, wobei die Hefezellen platzen.

Otto Gerhard Christoph Ludwig Joseph Overbeck in Grimsby, Lincoln, England: Verfahren zur Herstellung eines Nährextraktes aus Hefe. D.R.P. 107 737 vom 21. December 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 252.

Man setzt der durch Kochen verflüssigten und dann auf mindestens 60° abgekühlten Hefe Malzkeime zu, worauf nach erfolgter Einwirkung der Malzpeptase die Mischung gekocht, filtrirt und eingedampft wird. *A. Oelker.*

Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie.

Die **19. Jahresversammlung** der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie fand am 24. und 25. September unter zahlreicher Betheiligung von Gästen und Mitgliedern in Bamberg statt.

Als Vertreter der Reichsregierung war Regierungsrath Prof. Dr. von Buchka-Berlin, als Vertreter des K. B. Staatsministeriums des Innern Ministerialrath von Hörmann-München und als Vertreter der K. B. Kreisregierung von Oberfranken Regierungsrath Senft erschienen. Die Stadt Bamberg war durch Rechtsrath Lutz vertreten, der Verein Deutscher Chemiker durch Fabrikdirektor Klenker-Doos, und der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands durch Dr. Popp-Frankfurt, während verschiedene andere Verbände und Körperschaften, wie z. B. der Verein schweizerischer Chemiker, ihr Interesse durch Zuschriften und Telegramme bekundet haben.

Der Vorsitzende der freien Vereinigung, Hofrath Prof. Dr. Hilger-München, eröffnete am 24. September Vormittags 9 Uhr die erste Sitzung im chemischen Hörsaale des K. Lyceums und hiess alle Anwesenden herzlichst willkommen. Nach den Ansprachen der verschiedenen Delegirten und der Erledigung geschäftlicher Angelegenheiten wurde in die Tagesordnung eingetreten.

Die Reihe der Vorträge eröffnete Prof. Heim-Erlangen, der „Ueber die Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelcontrolle“ sprach, wobei er betonte, dass nur ein mit allen erforderlichen Kenntnissen und Erfahrungen versehener Fachmann bakteriologische Untersuchungen ausführen solle. Da das Thierexperiment meist nicht zu entbehren ist, seien diese Untersuchungen hauptsächlich Sache des Arztes und der richtige Ort dafür besondere Abtheilungen der hygienischen Institute. Die für die einzelnen Nahrungs- und Genussmittel, sowie Gebrauchsgegenstände in Betracht kommenden bakteriologischen Untersuchungsmethoden wurden vom Vortragenden eingehend erörtert.

Es folgte der Vortrag von Frau Dr. Lydia Rabinowitsch-Kempner-Berlin „Ueber Tuberkelbacillen in Milch und Molkereiprodukten“. In ausserordentlich lichtvoller und fesselnder Weise beleuchtete die Vortragende die Gefahren, die dem Volkswohl durch die ungeheure Verbreitung der Rindertuberkulose drohen. Dies ergiebt sich aus der Thatsache, dass z. B. im Osten Deutschlands $^1/_5$—$^1/_4$ aller erwachsenen Rinder tuberkulös sind und die Uebertragbarkeit der Tuberkulose auf den Menschen, namentlich auf Kinder durch die Milch nachgewiesen ist. In 30—40% der Berliner Marktmilch fanden sich Tuberkelbacillen; ähnlich liegen die Verhältnisse bei Butter und Käse, sowie bei Margarine. Sogar die sogen. Sana, eine Margarine, bei deren Herstellung die Milch durch Mandelemulsion ersetzt wird, enthielt vielfach Tuberkelbacillen. Von ausserordentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit der Milch ist die Viehhaltung; während die Milch von Kühen der Gebirgsgegenden mit Weidenfütterung fast gar keine Tuberkelbacillen enthält, sind diese in der Milch von Kühen des Flachlandes, wo die Thiere in engen Ställen stehen, sehr häufig zu finden. Es sollte daher Milch nur im gekochten Zustand genossen und staatliche Kontrolle der einschlägigen Verhältnisse angeordnet werden.

An den mit lebhaftem Beifall aufgenommenen Vortrag schloss sich eine längere Diskussion an.

Hierauf sprach Dr. Neufeld-München „Ueber die Handhabung des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juni 1898“. Er führt aus, dass das Gesetz noch bedeutende Lücken aufweise, und stellte an Hand einiger drastischer Beispiele fest, dass der Gesetzgeber das gerade Gegentheil erreichte, wenn er von dem Gesetze eine Einschränkung des Verbrauchs künstlicher Süssstoffe angestrebt habe.

Dr. Grünhut-Wiesbaden referirte sodann „Ueber Safranfälschungen“ und legte mehrere mit grossem Raffinement gefälschte Proben spanischen Safrans vor, die mit Borax,

Kalisalpeter, Bittersalz und Aetzkali bis 45% beschwert waren. Der Krystallwassergehalt dieser Salze macht es unmöglich, die Feuchtigkeit der Proben in der gewöhnlichen Weise durch Trocknen bei 100° zu bestimmen.

Den Schluss der ersten Tagesordnung bildeten interessante Mittheilungen von Direktor Rohn-Buch „Ueber Kornhefe als Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes“. Er legte dar, dass in Deutschland zur Zeit in 954 Betrieben jährlich 21 Millionen Kilogramm Presshefe erzeugt und jetzt zumeist in unvermischtem Zustande, d. h. ohne Mehlzusatz, versandt wird. Er verbreitet sich eingehend über die Hefen-Untersuchungsmethoden, die noch sehr der Vervollkommnung bedürfen, insbesondere was die Bestimmung der Gährkraft betrifft. Amtliche Feststellungen der Gährkraft sollten deshalb unterbleiben, da hieraus falsche Schlüsse auf eine etwaige Benachtheiligung der konsumirenden Bevölkerung gezogen werden könnten.

An den Vortrag schloss sich ebenfalls eine Diskussion.

Am zweiten Sitzungstag, Dienstag den 25. September, Vormittags 9 Uhr wurden zunächst weitere geschäftliche Angelegenheiten erledigt und die Neuwahl des Ausschusses vorgenommen, wobei an Stelle des verstorbenen Prof. Dr. Barth-Colmar Geheimrath Prof. Dr. König-Münster i. W. gewählt wurde.

Hierauf schilderte in ausserordentlich fesselnder Weise Dr. Hasterlik-München seine „Reiseeindrücke auf der Pariser Weltausstellung“, wobei er hauptsächlich über die Gruppen 7 und 10 der Lebensmittelindustrie ebenso interessante wie werthvolle Mittheilungen machte. Die deutsche Nahrungsmittelindustrie hat trotz ihres nicht sehr günstigen Platzes einen vorzüglichen Eindruck gemacht und allgemeine Anerkennung gefunden; sie war hauptsächlich durch die Konservenfabrikation, Eiweisspräparate und — Sauerkraut vertreten, welch' letzteres bei den Franzosen in ungeheuerem Ansehen steht. Die Margarinefabrikation und die Industrie der alkoholfreien Getränke waren nicht vertreten. In anschaulicher Darlegung berichtete der Vortragende über die Hauptausstellungsgegenstände aller Länder und endigte mit einer interessanten Schilderung des Pariser städtischen Laboratoriums, das einen Personalstand von 72 Personen, darunter 61 Chemiker, besitzt und dessen Arbeitsweise, namentlich in Bezug auf ambulante Thätigkeit, ähnlich wie bei den K. Untersuchungsanstalten in Bayern eingerichtet ist.

Dr. Sendtner-München sprach sodann „Ueber die Wirkungen des Margarinegesetzes in Hinblick auf unsere vorjährigen Berathungen“. Auf Grund der im letzten Jahre gemachten Erfahrungen und an der Hand einer Reihe widerspruchsvoller Gerichtsentscheidungen kam der Vortragende zu dem Schlusse, dass das Margarinegesetz in Bayern bis jetzt gar keine Wirkung gehabt und nur eine allgemeine Verwirrung hervorgerufen habe. Es werde daher Sache der maassgebenden Faktoren sein, dafür zu sorgen, dass die Absichten des Gesetzes besser erreicht werden, da augenblicklich der Fabrikant völlig freie Hand habe.

Es folgte der Vortrag von Direktor Weidemann-Nürnberg „Ueber Kefir“. Er berichtete eingehend über die neueren wissenschaftlichen Anschauungen über die Natur der Kefirkörner, sowie über die Darstellung des Kefir, der ein ausserordentlich gesundes und erfrischendes Getränk bildet, das mit Recht immer grössere Verbreitung findet.

Dr. Neufeld-München demonstrirte hierauf einen „Apparat zur Extraktion von Flüssigkeiten“, der bedeutende Vorzüge vor ähnlichen, schon vorhandenen Apparaten aufweist. Er gestattet die Extraktion einer Flüssigkeitsmenge von 300—400 ccm in der Wärme und ist für Extraktionsmittel von geringerem specifischen Gewicht als dem der zu behandelnden Flüssigkeit eingerichtet.

Dr. Mai-München referirte sodann über den beabsichtigten Vortrag „Ueber die Behandlung und Konservirung von rohem Fleisch“ von Prof. Emmerich-München, da dieser am Erscheinen verhindert war. Emmerich verwirft die bisher üblichen Schlachtmethoden wegen ihrer Unzweckmässigkeit und Unreinlichkeit, wobei Masseninfektionen unvermeidlich sind, die den baldigen Untergang des Fleisches bedingen. Konservirungen durch Aufstreuen oder Einstäuben mit Desinfektionsmitteln, wie Borsäure u. s. w., sind werthlos.

Sein Verfahren besteht in aseptischer Schlachtung, Besprühen der Schnittflächen mit Eisessig und Einpacken in sterilisirte Sägespähne.

Dr. Mai-München erörterte weiter die Frage „Wann ist eine Fleischwaare als verdorben zu betrachten?" In dem Verhältniss des Ammoniakgehaltes der Fleischwaare zu ihrem Gesammtstickstoffgehalt wurde ein Mittel gefunden, das beginnende Fleischfäulniss chemisch festzustellen erlaubt; ebenso ist die Erkennung aliphatischer Amine hierfür werthvoll. Dagegen hat sich die von den „Deutschen Vereinbarungen" angegebene, auf den Nachweis von Indol und Skatol gegründete Methode zur Erkennung der Fleischfäulniss als völlig unzuverlässig erwiesen. Bei Wurstwaaren ist beginnende Zersetzung hauptsächlich durch das Verhalten des Umhüllungsmateriales erkennbar, da die Därme u. s. w. sehr frühzeitig Schwefelwasserstoffbildung zeigen und auch noch weitere charakteristische Unterschiede vom Muskelfleisch aufweisen.

Den Schluss der Tagesordnung bildeten Mittheilungen von Prof. Hilger-München „Ueber Bestimmung der Aepfelsäure im Wein". Das Verfahren beruht auf der Reduktion von Palladiumchlorid durch die Aepfelsäure, die bei geeigneter Behandlung daraus metallisches Palladium abscheidet, welches im Asbestfilterrohr gesammelt und gewogen werden kann. Der Vortragende stellte weitere ausführliche Mittheilungen über diesen interessanten Gegenstand für die nächste Zeit in Aussicht.

Die Versammlung wurde hierauf nach einem Rückblick auf die Thätigkeit und herzlichen Worten des Dankes an alle Mitwirkenden durch den Vorsitzenden geschlossen. *C. Mai.*

Litteratur.

Schneidemühl, Prof. Dr. Georg, in Kiel: Die animalischen Nahrungsmittel. Ein Handbuch zu ihrer Untersuchung und Beurtheilnng für Thierärzte, Aerzte, Sanitätsbeamte, Richter und Nahrungsmittel-Untersuchungsämter. Mit zahlreichen Abbildungen. Erscheint in etwa 55 Abtheilungen. Gr. 8°. Erschienen sind die beiden ersten Abtheilungen von je 12 Bogen Umfang. Berlin und Wien 1900, Verlag von Urban & Schwarzenberg.

Schimper, Dr. A. F. W., o. ö. Professor der Botanik an der Universität Basel: Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel. Zweite umgearbeitete Auflage. Gr. 8°, VIII u. 158 Seiten. Mit 134 Abbildungen. Jena 1900. Verlag von Gustav Fischer. Preis brosch. 4,00 M., gebunden 5,00 M.

Beckurts, Dr. H., Medicinalrath und o. Professor a. d. Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig: Jahresbericht über die Fortschritte in der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. Sonderabdruck aus dem Jahresbericht der Pharmacie. 8. Jahrgang, 1898. Gr. 8°, 149 Seiten. Göttingen 1900, Vandenhoeck & Ruprecht.

Ruppel, Dr. Wilhelm G., Vorsteher der Abtheilung für experimentelle Therapie des Instituts für Hygiene und experimentelle Therapie der Universität Marburg: Die Proteïne. Heft 4 der „Beiträge zur experimentellen Therapie". Herausgegeben von Geh. Med. Rath Professor Dr. E. Behring. Gr. 8°, XI und 207 Seiten. Marburg in Kommission der N. G. Elwert'schen Verlagsbuchhandlung. 1900.

Frentzel, Dr. Johannes, Professor: Ernährung und Volksnahrungsmittel. Sechs Vorträge. 19. Bändchen der Sammlung wissenschaftlich gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens „Aus Natur und Geisteswelt". 8°, 121 Seiten mit 6 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig 1900.

Lebbin, Dr. Georg, approbirter Nahrungsmittel-Chemiker und gerichtlich vereidigter Sachverständiger am Königl. Landgericht I zu Berlin: Die Reichsgesetzgebung über den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. No. 54 der Guttentag'schen Sammlung deutscher Reichsgesetze. 8°, XXIII und 256 Seiten. Berlin 1900, J. Guttentag's Verlagsbuchhandlung.

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900. Dem Magistrate der Stadt Altona erstattet von Dr. **A. Reinsch,** Vorsteher des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona.

Im Berichtsjahre gelangten 2656 Gegenstände zur Untersuchung, die sich vertheilen auf 924 Nahrungs- und Genussmittel, sowie Gebrauchsgegenstände, 13 chemisch-technische, 360 bakteriologische, 1059 Untersuchungen für die städt. Gaswerke und 300 Untersuchungen auf eigene Veranlassung. 56 Proben waren von Privaten, die übrigen von Behörden übergeben worden.

Von den 924 Proben Nahrungsmittel u. s. w. waren 182 = 19,7 % zu beanstanden.

Es wurden u. A. untersucht: 2 Backwaaren (2 beanstandet), 13 Bier (2), 28 Brauselimonaden und dergl. (9), 185 Butter (25), 1 Essig (1), 66 Fleischwaaren (31), 17 Fruchtsäfte etc. (11), 22 Gebrauchsgegenstände (1), 5 Geheimmittel (4), 21 Kakao und Chokolade (1), 41 Margarine, 393 Milch (83), 25 Gewürze (1), 1 Schweineschmalz, 2 Talg (1), 14 Wasser (3), 51 Wein (1), 2 Wurstfarben, 3 Zucker (1).

Brauselimonaden: Von 18 Proben waren 10 saccharinhaltig, davon nur 2 richtig bezeichnet.

Butter: 17 Proben enthielten über 16, 8 über 20 % Wasser, der höchste Wassergehalt war 24 %.

Die Fälle, in denen mit Fremdfetten vermischte Butter angetroffen wurden, haben sich vermehrt. In 4 Fällen wurde auch Margarine als Butter verkauft. Von 17 Mischbutterproben gaben 10 sofort eintretende deutliche Sesamöl-Reaktion. An Stelle von Margarine wird neuerdings gelbgefärbtes Schweineschmalz und auch Oleomargarin zur Butterfälschung benutzt.

Margarine: Von den 41 Proben enthielten rund $^2/_3$ einen Zusatz von Borsäure.

Milch: 5 Beanstandungen erfolgten wegen Zusatzes von Konservirungsmitteln, die übrigen wegen Entrahmung oder Wässerung.

Fleischwaaren: 8 Wurstproben theilweise amerikanischer Herkunft waren mit Theerfarben gefärbt; Karmin scheint nicht mehr verwendet zu werden. Von 12 Hackfleischproben enthielten 10 schweflige Säure in Mengen von 0,009 bis 0,168 %. Amerikanisches geräuchertes Schweinefleisch enthielt im Mittel 0,8 % Borsäure. *C. Mai.*

Jahresbericht pro 1899 des chemisch-technischen und hygienischen Instituts Dr. Popp und Dr. Becker, Frankfurt a. M. Sonderabdruck aus dem Monats-Bericht des Frankfurter landwirthschaftlichen Vereines.

Es wurden 4989 Aufträge erledigt, von denen betrafen 2795 Nahrungs- und Genussmittel, sowie Gebrauchsgegenstände, 912 technische Produkte und Rohmaterialien, 117 Bedarfsartikel für Landwirthschaft, 590 Untersuchungen für gährungstechnische Betriebe, 443 Hygiene und Bakteriologie, 132 gerichtliche Objekte. Von Nahrungsmitteln wurden u. A. untersucht: 2143 Milch, 52 Butter, Rahm, Käse, 7 Bier, 32 Mehl und Backwaaren, 58 Wasser, 340 Wein, 21 Essig, 21 Wurst und Feischwaaren, 24 diätetische Präparate, 22 Speisefette und -öle, 14 Kakao und Chokolade, 48 sonstige Nahrungs- und Genussmittel.

Der Bericht enthält ferner eingehende Mittheilungen über die sonstige mannigfaltige und umfangreiche Thätigkeit des Instituts, z. B. der brautechnischen Versuchsstation, der technischen Abtheilung, insbesondere für Lederindustrie, für Landwirthschaft u. s. w. *C. Mai.*

Jahresbericht des Kantonschemikers des Kantons Thurgau pro 1899. Von Kantonschemiker **Schmid.**

Die Gesammtzahl der Untersuchungsgegenstände betrug 1359, die der Beanstandungen 257 = 18,9 %. Von den Untersuchungen waren veranlasst von Behörden 1138, von Privaten 149, durch eigene Erhebungen 72.

Es wurden u. A. untersucht: 242 Milch (34 beanstandet), 130 Butter und Speisefette (14), 3 Käse (3), 114 Fleischwaaren (37), 89 Mehl und Teigwaaren (20), 22 Kaffee und Kaffeesurrogate (8), 2 Thee, 96 alkoholische Getränke (24), 18 Limonaden und Limonadenessenzen (1), 146 Gewürze (35), 203 Suppenpräparate (24), 39 Essig und Essigessenzen (15), 45 Speiseöle (8), 9 Zuckerwaaren (2), 3 Honig (2), 132 Wasser (39), 13 Gebrauchsgegenstände.

Butter: Die Beanstandung von 3 Butterproben erfolgte wegen Wassergehaltes von 17,2—32%. Bei einigen als Margarine bezeichneten Speisefetten wurde starke Oelabscheidung beobachtet. Betreffs der für Margarine geforderten Preise betont Verf. mit Recht, dass man es füglich unterlassen darf, die Margarinefabrikation als eine Wohlthat für die arme Bevölkerung zu preisen.

Kaffee: 4 Proben waren künstlich gefärbt; ein Rohkaffee enthielt 30% schwarze Bohnen.

Gewürze: Ein Nelkenpulver enthielt nur 0,47% ätherisches Oel; eine Probe enthielt 26% Nelkenstiele; 6 Proben erwiesen sich als Piment. Zwei Pfeffer bestanden fast ganz aus Schalen, Stielen und Staub.

Essig: Ein Weinessig enthielt 1,02% Essigsäure und 6,32% Alkohol.

Speiseöle: 3 „Olivenöle“ erwiesen sich als Sesamöl. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1899 bis 1. April 1900, von **Dr. J. Klein,** Direktor des Instituts.

Zur Untersuchung gelangten 5112 Gegenstände, davon 4542 Vollmilch, 52 Rahm, 446 Magermilch, 59 Buttermilch, 2 Milchzucker, 8 Lab, 2 Butter, 1 Palmin.

Bei einem grossen Theil der Magermilch war die Entrahmung unbefriedigend, indem 57,6% der Proben noch einen Fettgehalt über 0,25% aufwiesen.

Auf die Einzelheiten des Berichtes, wie Lehrthätigkeit und Betriebsergebnisse des Instituts, Prüfung von Centrifugen etc., Versuche betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz, Schweinefütterungsversuche u. s. w. sei hier verwiesen. *C. Mai.*

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. 2. Band 1899. Ergänzungsband zur Wochenschrift für Brauerei. Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. **W. Windisch.** P. Parey, Berlin.

Das 275 Seiten starke Jahrbuch hat folgende Abschnitte:

1. Bericht über die Thätigkeit des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin für die Zeit vom 1. Januar 1898 bis 1. Oktober 1899. Im analytischen Laboratorium gelangten im Jahre 1898 2196 Gegenstände zur Untersuchung, unter anderem 28 Gerste, 66 Hopfen, 294 Wasser, 977 Malz, 536 Bier, 3 Zucker, 1 Stärkezucker u. s. w. Auf künstliche Süssstoffe wurden 38 Biere untersucht und in 23 davon Saccharin nachgewiesen, in 3 von 21 darauf untersuchten Bieren wurden Konservirungsmittel festgestellt. 2. Bericht über die 17. ordentliche General-Versammlung des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin am 12. Oktober 1899. 3. Bericht über die Oktober-Tagung 1899 des Vereins Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin 4. Die Unterrichtsanstalten der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. 5. Glasbläsereitarif. 6. Analysentarif. *C. Mai.*

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

4. Internationaler Kongress für angewandte Chemie zu Paris, vom 23. bis 28. Juli 1900.

Montag den 23. Juli, Vormittags 10 Uhr fand im grossen Amphitheater der Sorbonne die von etwa 1000 Theilnehmern besuchte feierliche Eröffnungssitzung unter dem Präsidium von H. Moissan statt, der die erschienenen Gäste willkommen hiess, der französischen Regierung den Dank für Uebernahme des Patronates über den Kongress darbrachte und an Stelle

des Ehrenpräsidenten M. Berthelot, der durch Krankheit am Erscheinen verhindert war, dessen Festrede verlas, worin dieser ein Bild der geschichtlichen Entwickelung chemischer Methodik entrollte und auf die gewaltigen Fortschritte der Chemie in letzter Zeit hinwies.

Bei der darauffolgenden Wahl wurden zum Ehrenpräsidenten M. Berthelot, zum Präsidenten H. Moissan und zu Vicepräsidenten Durin und Lindet gewählt, ferner eine Anzahl Ehrenvicepräsidenten des Auslandes, darunter die Deutschen E. Fischer, Maercker, Herzfeld, Wedding, Classen.

Von 2 Uhr Nachmittags ab fanden Sitzungen der einzelnen Sektionen statt. Um 4 Uhr wurden die Kongresstheilnehmer vom Minister des öffentlichen Unterrichtes und der schönen Künste Leygues begrüsst, worauf die Institute der Sorbonne, die Laboratorien der Professoren Troost, Haller, Lippmann, Riban, Dastre u. A. besichtigt wurden.

Sektion I: Analytische Chemie. Ehrenpräsident: Lunge und Clarke; Vorsitzender: Muntz; Vicepräsidenten: von Grueber, de Koppet, Amagat, Engel, Henriot und L'Hote.

Henriot spricht über die Grundlage für die Atomgewichte. Er schlägt nach längerer Diskussion folgende, einstimmig angenommene Resolution vor:

„Der Kongress erhofft von der Annahme des Atomgewichtes für O = 16 als Grundlage eine grössere Beständigkeit und Vereinfachung in der Berechnung der Atomgewichte und schliesst sich den Arbeiten der internationalen Kommission an."

Auf Vorschlag von Clarke und Fabre wird sodann die Bildung einer internationalen Kommission zur Aufstellung einheitlicher Titer-Substanzen und -Methoden in die Wege geleitet.

Sektion II: Anorganisch-chemische Industrie; Vorsitzender Etard.

Sektion III: Metallurgie, Bergbau, Sprengstoffe; Vorsitzender A. Carnot.

Sektion IV. Organisch-chemische Industrie: Vorsitzender Lindet.

Sektion V. Zuckerindustrie: Vorsitzender Gallois.

Sektion VI: Gährungschemie; Vorsitzender Durin. Es berichteten Effront: Ueber rationelle Verwendung der Antiseptica in der Brennerei; Barbet: Verwendung der Reinhefe mit Sterilisation der Moste und Würzen.

Sektion VII: Agrikulturchemie; Vorsitzender Dehérain.

Sektion VIII: Hygiene. Medicinische, Pharmaceutische und Nahrungsmittelchemie. Halphen spricht über Verfälschung der Oele.

Sektion IX: Photographie; Vorsitzender Janssen.

Sektion X: Elektrochemie; Vorsitzender H. Moissan.

Dienstag den 24. Juli fand unter dem Vorsitze von H. Moissan ein Bankett im Restaurant Lyonnais der Ausstellung statt, wobei Prof. Bernthsen-Ludwigshafen Namens der auswärtigen Kongresstheilnehmer auf das Organisationscomité trank.

Sektion I: Vorsitzender Engel. Lunge spricht über die Verwendung verschiedener Indikatoren in der Maassanalyse und die Vorzüge von Methylorange. G. Krause schlägt verschiedene Resolutionen betreffs Einheitlichkeit der in der chemischen Schriftsprache üblichen Abkürzungen und Symbole, sowie Ausdehnung der Thätigkeit der internationalen Nomenklatur-Kommission auf das anorganische Gebiet vor. Vivier schlägt Aufstellung einer Tabelle der physikalischen und chemischen Konstanten seitens einer internationalen officiellen Kommission vor. Rocques schlägt Normen für die Weinanalyse vor.

Sektion VII: A. Schneidewind berichtet über die an der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Halle a. S. angestellten Versuche über Denitrification und die Umwandlung löslicher Stickstoffverbindungen in unlösliche.

Sektion VIII: de Brévans erörtert die Bestimmungsmethoden für Saccharin in Nahrungsmitteln.

Mittwoch den 25. Juli besuchten die Kongresstheilnehmer das Institut Pasteur.

Sektion I: S. P. L. Sorensen schlägt die Verwendung von bei 230—250° getrocknetem neutralem Natriumoxalat vor zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen und zur Acidimetrie von Aschen u. s. w.

Sektion VI: Levy verliest eine Abhandlung von Carles über Bestimmung von Weinstein im Wein.

Sektion VIII: Desgrez verbreitet sich über die Ausnutzung der Fette im Organismus; Berger bespricht die Verwendung von Chlorperoxyd zur Keimfreimachung von Trinkwasser.

Donnerstag den 26. Juli wurde ein Ausflug nach Chantilly ausgeführt. Eine Anzahl Kongresstheilnehmer besuchte auch die Grabstätte Pasteur's.

Sektion I: Chuard spricht über den Bindungszustand der schwefligen Säure im Wein; Cazeneuve über die Verwendung des Diphenylkarbazides zum Nachweis kleiner Kupfermengen.

Sektion V: Pellet legt verschiedene Proben von Thierfuttermitteln aus Melasse vor.

Sektion VII: Lézé verbreitet sich über die Zusammensetzung von Rahm und Butter. Rocques bespricht die Erfolge von Kühn bei der Sterilisation der Milch im Grossen. Charabot weist auf die Entstehung der Terpene hin. Bertrand beschreibt ein von Mercier angegebenes neues Butyrometer. Die Sektion VII erachtet es für wünschenswerth, ein Antiseptikum zur Haltbarmachung von Milchproben für die Analyse durch eine Kommission zu bestimmen. Als zweckmässig haben sich bisher Kaliumbichromat und Chloroform erwiesen.

Sektion VIII: Sangle-Ferrière spricht über die Verwendung der bei der Kognacbereitung entstehenden Rückstände nach ihrer Verschneidung mit Sprit. Barillé bespricht das Email von Küchengeschirren.

Freitag den 27. Juli vereinigten sich alle Kongresstheilnehmer am Standbild von Lavoisier auf dem Madeleineplatz, einem Werke des Bildhauers Barrias.

Sektion I: Christomanos referirt über die Untersuchung des Wassers.

Sektion VI: Cluss spricht über Braugerste. Quantin bringt eine Kritik der Bestimmungsverfahren für die Beimengungen in Spirituosen. Mestre bespricht die Veränderungen des Traubenmostes und Sichon die Anwendung des Diffusionsverfahrens bei der Weinbereitung.

Sektion VIII: Butureaume kritisirt die Methoden der Fuselölbestimmung in Spirituosen und beantragt die Bildung einer internationalen Kommission zum Studium der Alkoholanalyse.

Sonnabend den 28. Juli fanden Vormittags 9 Uhr die Schlusssitzungen der Sektionen, Nachmittags 3 Uhr die allgemeine Schlusssitzung in der Sorbonne und Abends 7 Uhr ein Bankett im Hôtel Continental statt.

Generalsekretär Dupont gab einen kurzen Rückblick über die Thätigkeit und Beschlüsse der einzelnen Sektionen, von denen mehr als 200 Themata behandelt wurden. Moissan hielt die Schlussrede. Auf Vorschlag von Hasenclever wurde einstimmig als Ort des V. internationalen Kongresses im Jahre 1902 Berlin gewählt. (Revue générale des Sciences pures et appliquées 24—29 Juillet 1900 Paris.) *C. Mai.*

---

72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Aachen vom 16. bis 22. September 1900.

Die Abtheilung für Nahrungsmittelchemie[1]) wurde am Montag den 17. September Nachmittags 4 Uhr durch Dr. Schridde eröffnet. Derselbe begrüsste die Theilnehmer und theilte programmmässig die am 16. September in der Gesammtvorstandssitzung getroffenen Dispositionen zum endgültigen Entscheide mit. Für die 2. Sitzung am 18. wurde zum Vorsitzenden gewählt Dr. Schridde-Aachen.

Die zweite Sitzung fand statt Dienstag den 18. September Nachmittags 3 Uhr. Bei Beginn der Versammlung machte der Vorsitzende den Anwesenden davon Mittheilung, dass von den auf S. 18 des im Juli verschickten Programmes angezeigten Vorträgen drei bereits

[1]) Die Vorträge der übrigen Abtheilungen werden, soweit sie unser Gebiet berühren, in dem Abschnitte „Referate“ besprochen werden. *Redaktion.*

abgemeldet seien. Der für die Vorträge 3 und 4 angemeldete Redner war noch nicht erschienen. Der Vorsitzende Dr. Schridde berichtete über einige von ihm beobachtete Fälle aus der toxikologischen Analyse:

1. Auffälliges Verhalten von in grossen Mengen genossenem Arsen und damit verbundener Vergiftung mit tödtlichem Ausgange. Der Vortragende, der mit der gerichtlichen Untersuchung beauftragt worden war, konnte in den asservirten Leichentheilen keine Spur von Arsen nachweisen, womit die Erfahrung früherer Sachverständiger nach derselben Richtung hin bestätigt wird.

2. Vergiftung durch Baryumnitrat. Durch Versehen eines Droguisten war je einem Kleinhändler in den Regierungsbezirken Aachen und Koblenz anstatt doppeltkohlensauren Natrons salpetersaurer Baryt verkauft und letzterer als das betreffende Natronsalz feilgehalten worden. Beim Kleinverkauf traten an beiden Orten in Folge des Genusses acute Vergiftungen ein. In dem besprochenen Falle, der sich in einer Ortschaft bei Aachen zutrug, hatte ein erwachsener Mann in der Voraussetzung, doppeltkohlensaures Natron erhalten zu haben, zwei gehäufte Theelöffel des Barytsalzes genossen, worauf nach kurzer Zeit unter lebhaftem Erbrechen und sonstigen Entleerungen der Tod eintrat. Gerade so wie unter 1 war in den asservirten Leichentheilen, trotzdem bekannt war, dass nur auf irgend eine Barytverbindung Rücksicht genommen werden brauchte, bei der Untersuchung keine Spur einer solchen nachzuweisen. Ein ganz ähnliches Resultat hatte die Untersuchung in Koblenz ergeben.

3. Vergiftung durch Akonitin. Ein gesunder Mann in mittlerem Lebensalter hatte beim Genusse eines von seiner Frau zubereiteten Salates aus Versehen derselben unter anderen Salatpflanzen auch junge Schösslinge von Aconitum Napellus zu sich genommen. Der Tod trat nach mehreren Stunden ein. Es konnten aus den asservirten Leichentheilen, im Mageninhalt sehr leicht die unverdauten und unzerkleinerten Akonitum-Pflanzenreste isolirt und als solche festgestellt werden. Ausserdem konnte auch in den Asservaten Akonitin und zwar auf Grund vergleichender Reaktionen mit dem von Merck unter dem Namen „Aconitinum ex Aconito Napello" bezogenen Alkaloid, mit Sicherheit festgestellt werden.

Von dem Vortragenden wurde hervorgehoben, dass von den Königlich Preussischen Behörden die bewilligte Maximalgebühr von 75 Mark für toxikologische Untersuchungen, beispielsweise von der Art, wie die unter 3 ausgeführte (Allg. Verfügung vom 25. November 1872 J. M. Bl. S. 310) auch nicht annähernd der materiellen und geistigen Arbeitsleistung entspräche, welcher Ansicht allgemein zugestimmt wurde.

Auf Anregung von Dr. Jancke-Bremen fand eine ausführliche Diskussion statt über schwefligesäurehaltige sogenannte Konservirungsmittel zu Hackfleisch. Nach eingehender Berathung konnte die Versammlung in Anbetracht der verschiedenen Ansichten der anwesenden Theilnehmer beziehungsweise der verschiedenartigen Auffassungen der Gerichte, bedingt durch medicinische Gutachten, zu keinem definitiven Resultate gelangen.

Die Sitzung vom 19. September musste programmmässig ausfallen.

Sitzung vom 20. September. Vorsitzender Dr. Schridde. Dr. Jancke nimmt das Wort zu dem von einer Berliner Firma in den Handel gebrachten, bekannten Magnesiumsuperoxyd angeblich enthalten sollenden Reklamemittel und legt dar, dass seinerseits Untersuchungen des fraglichen Mittels, welches von ihm selbst genau nach dem Patentanspruch hergestellt wurde, Anfangs allerdings nachweisbare Mengen eines Superoxyds ergaben, welche aber sehr rasch, namentlich nach Zusatz einer oxydirbaren Substanz (Zucker) bis auf ein Minimum verschwanden. Im Verlaufe der Diskussion wurde festgestellt, dass das betreffende Mittel, sofern es im Handel vorkommt, überhaupt kein Superoxyd enthält. *M. Junker.*

Schluss der Redaktion am 2. Oktober 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. November. Heft 11.

Ueber künstliche Färbung von Orangen.

Von
Oberinspektor Dr. **Pum** und Adjunkt Dr. **K. Micko.**
Mittheilungen aus der staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.
(Vorstand Prof. W. Prausnitz.)

Es ist eine alte Erfahrung, dass in Laienkreisen nicht selten irrige Anschauungen über die Fälschung von Nahrungs- und Genussmitteln verbreitet sind, und dass es oft schwer fällt, das Publikum über derartige unrichtige Vorstellungen aufzuklären. Wir sind in der Lage, über einen solchen Fall zu berichten, der, wie wir glauben, aus mannigfachen Gründen ein allgemeineres Interesse verdient.

Im Anfang dieses Jahres erschienen in der Grazer Tagespresse Mittheilungen, nach welchen auf den Grazer Märkten und in Grazer Fruchthandlungen künstlich gefärbte „Blutorangen“ verkauft wurden. Diese Mittheilungen wurden dem Publikum um so glaubhafter, als der Vorstand der Grazer landwirthschaftlich-chemischen Landesversuchs-Station, Dr. Hotter, ebenfalls in der Tagespresse sehr energisch diesen „Schwindel“ angriff und das Publikum vor dem Einkauf von Blutorangen warnte.

Nach Dr. Hotter ist „der Blutorangenschwindel keineswegs erst in letzter Zeit zu Tage gefördert worden, sondern er wurde schon vor längerer Zeit in Deutschland aufgedeckt. Die Herstellung der künstlichen Blutorangen geschieht in der Weise, dass mittelst einer Injektionsspritze der rothe Farbstoff in das Fruchtfleisch der Orange eingespritzt wird.“

„Man kann auch, wenn man die Schale der Orange genau besieht, kleine narbenähnliche Vertiefungen beobachten, nämlich die Stellen, wo mit der Injektionsspritze die Schale durchstochen wurde. Als Farbstoff verwendet man meistens Anilinfarben (Fuchsin oder Rubin), die jedoch nicht giftig sind und zum Färben von Zuckerbäckerwaaren, Likören, Lebzelt, sowie zum Färben der Ostereier verwendet werden können, vorausgesetzt, dass die zur Färbung verwendbaren Theerfarben auf ihre Reinheit von giftigen und gesundheitsschädlichen Stoffen metallischer oder organischer Natur vorher untersucht worden sind.“

„Die auf dem Grazer Markte zum Verkaufe gelangten künstlich gefärbten Orangen haben wir untersucht und hierbei gefunden, dass zur Färbung keine Anilinfarben, sondern ein Pflanzenfarbstoff, wahrscheinlich jener der Heidel- oder Schwarzbeere, angewendet wird. Wenn aber auch durch den Genuss von solchen gefärbten Orangen eine Schädigung der Gesundheit nicht zu befürchten ist, so muss trotzdem gegen diesen Schwindel und groben Unfug unnachsichtlich und mit grösster Strenge eingeschritten werden. Das sicherste Mittel gegen solche geschäftliche Kniffe ist und bleibt jedoch immer die Selbsthülfe des konsumirenden Publikums, indem es keine Blutorangen mehr einkauft und binnen Kurzem wird der Orangenschwindel verschwunden sein.“

Es ist begreiflich, dass derartige von dem Leiter einer Untersuchungsanstalt in der Tagespresse ausgesprochene Worte ihre Wirkung nicht verfehlten. Die Orangenhändler hatten einen sehr bedeutenden Schaden und sie wendeten sich deshalb an die staatliche Untersuchungsanstalt und baten um ein Gutachten. In diesem von unserer Anstalt abgegebenen Gutachten konnte nun erstens festgestellt werden, dass die Untersuchung zahlreicher, von dem städtischen Marktkommissariat bei verschiedenen Händlern entnommenen Blutorangen eine vollkommen natürliche Beschaffenheit in allen ihren Bestandtheilen besassen. Es wurde fernerhin in diesem Gutachten darauf hingewiesen, dass die angebliche künstliche Färbung der Blutorangen überhaupt nicht ausführbar wäre.

Dieses Gutachten wurde zur Beruhigung des Publikums von der Genossenschaft der Fruchthändler veröffentlicht und veranlasste Dr. Hotter zu neuen Angriffen in der Tagespresse, in welchen er auf seinem Standpunkt beharrte. Da unsere Anstalt selbstverständlich Veröffentlichungen in der Tagespresse nicht erscheinen lässt, erschien nur noch ein Ausweg übrig, den schwer geschädigten Händlern zu ihrem Recht zu helfen und das Publikum zu beruhigen. In einer Versammlung, zu welcher die steirische Landwirthschaftsgesellschaft an die Behörden, Vertreter der wissenschaftlichen Kreise und der Kaufmannschaft Einladungen hatte ergehen lassen, wurde die Frage zunächst in einem von Professor Prausnitz gehaltenen allgemeinen Vortrage erörtert und durch Demonstrationen, welche wir abhielten, besonders erläutert. Wir werden auf diese Demonstrationen weiter unten zurückkommen. Bei der sich anschliessenden Diskussion kam auch Dr. Hotter wiederholt zu Wort und führte aus, dass er durch spektroskopische und kapillaranalytische Untersuchungen zu seinem Urtheil gelangt wäre. Die spektralanalytischen Untersuchungen hatte er mit dem Safte verschiedener Orangen ausgeführt und gefunden, dass der Saft nicht gefärbter Orangen das Spektrum nicht veränderte, während der Saft von Orangen, welche er für künstlich gefärbte hielt, das Spektrum „fast vollständig ausgelöscht“ hatte. Als Beleg seiner „kapillaranalytischen“ Untersuchungen zeigte Dr. Hotter drei verschieden stark röthlich gefärbte Filtrirpapierstreifen und hatte Dr. Hotter aus dem Umstand, dass das eine Papier dunkler roth gefärbt war als das andere, den Schluss gezogen, dass die dunklere Farbe von einer künstlichen Färbung der Orange herrühre. Da das weitere Belegmaterial Hotter's nur aus transversal durchschnittenen rothen Orangen bestand, an denen nichts Besonderes zu erkennen war, konnte es, besonders auch mit Rücksicht auf unsere noch später zu erörternden Demonstrationen, nicht schwer fallen, die Theilnehmer der erwähnten Versammlung zu überzeugen, dass jeder Beweis einer wirklich ausgeführten künstlichen Färbung fehlte. Die Genossenschaft der Früchtehändler zwang deshalb auch Dr. Hotter seine unrichtigen Behauptungen von der künstlichen Färbung der Blutorangen in der Tagespresse zu widerrufen und war damit die Angelegenheit zunächst für Graz erledigt. Wir glauben jedoch, über die Untersuchungen, welche von uns infolge dieses Vorfalls in unserer Anstalt gemacht wurden, auch deshalb berichten zu sollen, weil nach vielfach eingezogenen Erkundigungen das Märchen von der künstlichen Herstellung von Blutorangen gar nicht so selten an manchen Orten aufzutauchen scheint.

In der wissenschaftlichen Litteratur haben wir über die Frage der künstlichen Färbung der Orangen nur eine Mittheilung gefunden: A. Bouillé[1]) be-

[1]) Journal de Pharmacie et de Chimie 1892, 537.

richtet, dass in Paris Orangen verkauft wurden, in deren Fruchtschale Theerfarbstoffe injicirt waren, um bei dem Käufer den Glauben zu erwecken, dass es sich um wirkliche Blutorangen handele; eine künstliche Färbung des Fruchtfleisches der Orangen fand nicht statt.

Wir haben weiterhin Erkundigungen bei Sachverständigen eingezogen, und was hier zunächst interessiren dürfte, von Triest und Wien die bestimmtesten Mittheilungen erhalten, dass auch die Sachverständigen, welche seit Jahrzehnten auf dem Gebiete der Lebensmittelfälschung genauestens unterrichtet sind, von Versuchen über künstliche Färbung von Orangen nichts wissen.

Dies beweist allein, dass eine künstliche Färbung sehr schwierig oder unmöglich sein muss, da sonst sicherlich derartige Fälschungen nicht minder häufig beobachtet würden, als die Fälschungen anderer gut bezahlter Nahrungs- und Genussmittel. Auch spricht, wie wir weiter unten auseinandersetzen werden, der ganze Bau der Orangen gegen die Möglichkeit der Färbung ihres Fruchtfleisches zum Zwecke der Täuschung.

Wir haben jedoch zur Klarstellung der Frage eine grosse Anzahl von Versuchen ausgeführt, über welche nun kurz berichtet werden soll, nachdem wir noch vorher eine Beschreibung der normalen Beschaffenheit einer Blutorange gegeben haben, insoweit als dies zum Nachweise eines künstlichen Eingriffes erwünscht erscheint.

Die fast kugelrunde Frucht, deren Pole durch zwei Narben, die Scheitelnarbe, herrührend von den Resten des Griffels, und die Fruchtstielnarbe markirt sind, hat eine runzelige Oberfläche, die unter der Lupe betrachtet, deutlich die durch die Cuticula durchscheinenden Oelräume, welche sich vorwiegend in der gelben Schicht der Fruchtschale finden, erkennen lässt. Die Oelräume, die offenbar lysigener Natur sind, erscheinen in die Fruchtschale eingesenkt, indem durch den Schwund der Zellen um den sich entwickelnden Oelraum die Oberhaut nach innen zu eingezogen wird, wodurch die Oberfläche eine runzelige Beschaffenheit annimmt. Die gewöhnlichen Blutorangen unterscheiden sich äusserlich oft gar nicht von den gelben Orangen, zeigen andererseits vielfach eine tiefere Nuance oder Farbe mit einem dunkleren Stich ins Röthliche. Die meisten Käufer glauben deshalb, dass derartige Orangen mit röthlicher Färbung der Fruchtschale Blutorangen sein müssen, während sich beim Entschälen deren Fruchtfleisch zwar häufig aber keineswegs immer roth gefärbt zeigt. Die den rothen Farbstoff führenden polygonalen Zellen sind um die Oelräume gruppirt, so dass unter der Lupe betrachtet, die letzteren mit einem rothen Hof umgeben erscheinen. Die innere, aus saftlosem, lufterfülltem Schwammparenchym bestehende Schicht der Fruchtschale erscheint bei den Blutorangen, mag auch ihr Fruchtfleisch noch so stark roth gefärbt sein, stets weiss (Tafel I, Fig. 1, 2, 3). Der innere achsiale Theil der Frucht, welcher die Fortsetzung des Fruchtstieles darstellt und die Nährsäfte aus dem Stamme der Frucht während ihrer Entwickelung zuführte, besteht aus Gefässbündeln mit dem anhängenden schwammigen Parenchym und erscheint nach Erfüllung seiner Aufgabe zur Zeit der

Fruchtreife saftlos, flaumig, und da er keinen Farbstoff führt, ungefärbt, also weiss (Tafel I, Fig. 2). Die einzelnen Fruchtfächer, deren Zahl 8—10 beträgt, lassen sich bei einiger Vorsicht leicht von einander lostrennen. Sie schliessen das mehr oder weniger rothgefärbte Fruchtfleisch ein, während ihre häutigen und durchsichtigen Wandungen keinen Farbstoff führen (Tafel I, Fig. 1). Im Inneren der Frucht findet sich der rothe Farbstoff nur in den Zellen des die Fächer erfüllenden Fruchtfleisches, und zwar im Zellsaft gelöst vor. Die Färbung des Fruchtfleisches ist nicht gleich. Wir finden zahlreiche Uebergänge von gelben Orangen, welche nicht eine Spur einer rothen Färbung aufweisen, bis zu solchen, deren Fruchtfleisch in Folge des grossen Gehaltes an Farbstoff durch die farblosen Wandungen der Fruchtfächer fast blauschwarz hindurchschimmert. Die Vertheilung des Farbstoffes ist oft durchaus nicht gleich, indem das Fruchtfleisch auf der einen Seite tiefer roth gefärbt erscheint als auf der entgegensetzten; ja es kommt vor, dass einzelne Fruchtfächer nur theilweise gefärbtes Fleisch enthalten, während das der anderen Fruchtfächer gelb ist. Die ungleichseitige Färbung des Fruchtfleisches könnte vielleicht, wenigstens zum Theil, mit der Belichtung der Früchte während ihrer Entwickelung und ihrem Reifwerden in Zusammenhang gebracht werden. Diese Beschaffenheit mancher Orangen veranlasste Dr. Hotter anzunehmen, dass sie durch künstliche Eingriffe beziehungsweise künstliche Färbung zu Stande gebracht worden sein müssen, da sich die Natur derartige „Spässlein“ nicht erlaubt. Eine vielfach von der Belichtung abhängige einseitige Färbung der Früchte ist jedoch in der Natur allgemein, z. B. bei den Aepfeln, zu beobachten und ist daher durchaus nichts Unnatürliches.

Der Farbstoff der Blutorangen ist, wie schon schon erwähnt, im Zellsaft gelöst enthalten und findet sich daher im aus dem Fruchtfleisch ausgepressten Safte gelöst vor. Derselbe bildet filtrirt eine prächtig roth gefärbte Flüssigkeit mit einem schwachen Stich ins Violette.

Bleiessig giebt mit dieser Farbstofflösung einen grüngrauen Niederschlag. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos. Ueberschüssiges Ammoniak bewirkt eine grüne Färbung, welche sich auf Zusatz von Schwefelammonium nicht verändert. Beim Vermischen mit gleichem Volumen konc. Salpetersäure tritt sofort eine Gelbfärbung ein. Zinkstaub und Salzsäure entfärben die Farbstofflösung selbst beim Erhitzen nicht; wenigstens erscheint das Filtrat röthlich gefärbt. Mit einem Gemisch von Natriumacetat und Alaun versetzt, entsteht eine starke Violettfärbung. Auf Zusatz von überschüssigem, gebranntem Kalk zu dem Presssafte erscheint das Gemisch grün, dann bildet sich ein grünlichgelber Niederschlag, während die Flüssigkeit gelb erscheint.

Von Quecksilberoxyd wird der Farbstoff absorbirt, so dass das Filtrat farblos erscheint. Die mit Salzsäure versetzte Farbstofflösung, mit Amylalkohol geschüttelt, giebt den Farbstoff an letzteren ab, während aus ammoniakalischer Lösung Amylalkohol den Farbstoff nicht aufnimmt.

Der rothe Orangenfarbstoff gehört, wie aus diesem Verhalten anzunehmen

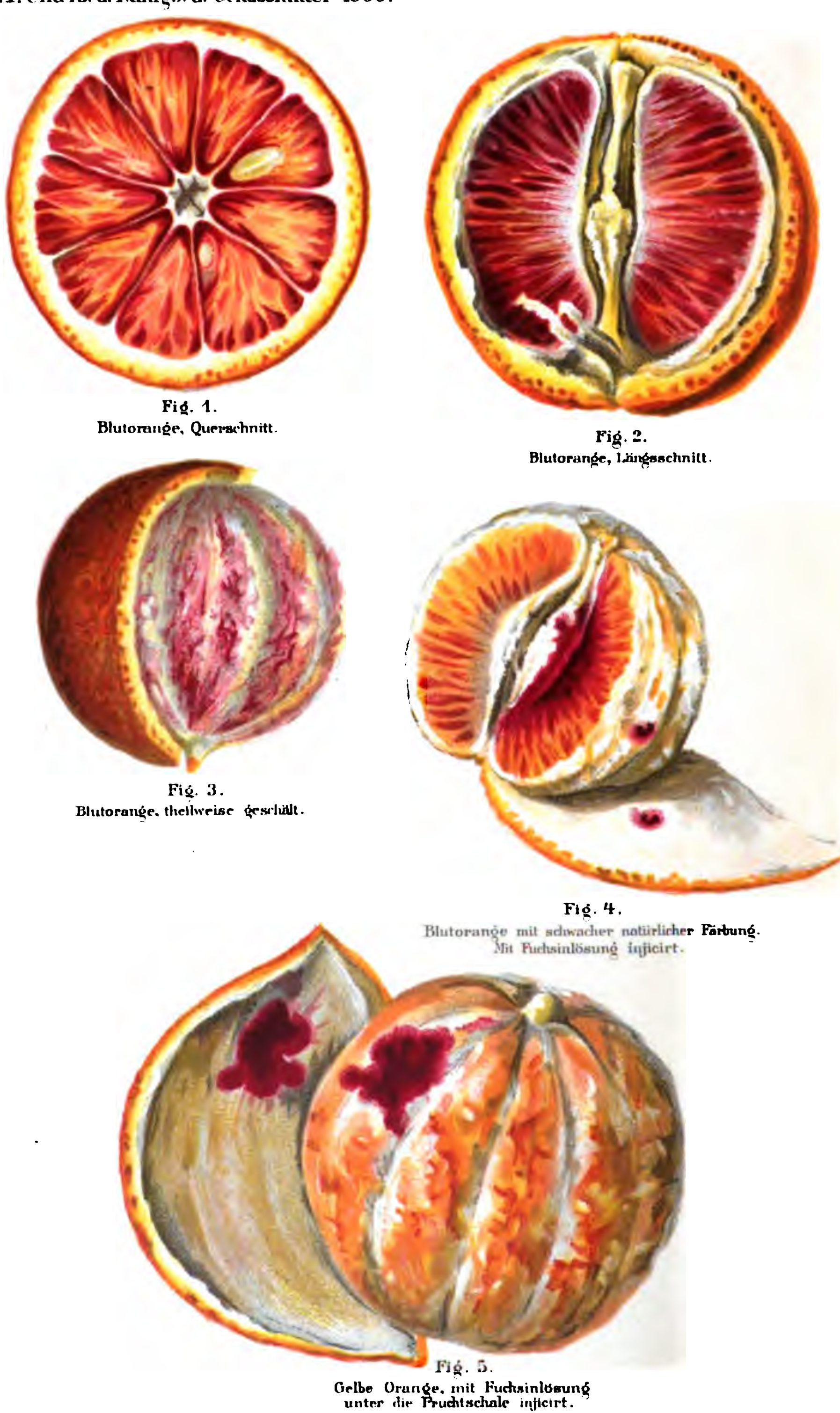


Fig. 1.
Blutorange, Querschnitt.

Fig. 2.
Blutorange, Längsschnitt.

Fig. 3.
Blutorange, theilweise geschält.

Fig. 4.
Blutorange mit schwacher natürlicher Färbung.
Mit Fuchsinlösung injicirt.

Fig. 5.
Gelbe Orange, mit Fuchsinlösung
unter die Fruchtschale injicirt.

Verlag von Julius Springer in Berlin.



Fig. 6.
Querschnitt



Fig. 7.
Längsschnitt

von an der Narbe mit Fuchsinlösung injicirten gelben Orangen.



Fig. 8.
Fruchtschale einer mit Fuchsinlösung injicirten Orange.



Fig. 9.
Fruchtfach einer an der Narbe mit Fuchsinlösung injicirten Orange.



Fig. 10.
Querschnitt desselben Fruchtfaches wie in Fig. 9.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

ist, in dieselbe Gruppe von Fruchtfarbstoffen, wie der Wein- oder Heidelbeerfarbstoff, scheint jedoch mit diesen nicht identisch zu sein.

Der klar filtrirte Presssaft der Blutorangen, im Spektralapparat geprüft, löscht das kontinuirliche Spektrum von der D-Linie an aus. In passender Verdünnung zeigt sich dagegen ein zwischen D- und F-Linie liegendes breites Band (α) (Fig. 36, 1).

Auf Zusatz von Salzsäure ändert sich das Absorptionsspektrum nicht. Eine alkoholische Lösung des Farbstoffes verhält sich wie die wässerige. Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali zu der letzteren ändert sich das Absorptionsspektrum, indem zwischen den Linien C und E (Fig. 36, 2) ein breites Band (β) auftritt, während ein zweites Band (γ), das seinen Anfang zwischen den Linien b und f nimmt, den übrigen Theil des Spektrums verlöscht. Es wurde andererseits das Verhalten des Orangenfarbstoffes im Spektroskop verglichen mit dem

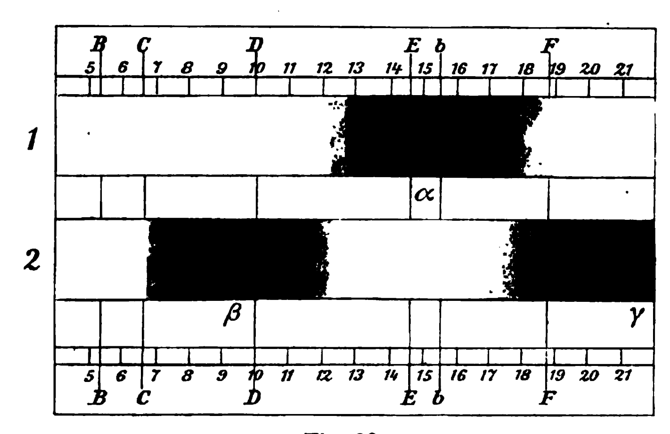


Fig. 36.

1. Absorptionsspektrum einer saueren Lösung von rothem Orangenfarbstoff.
2. Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Lösung von rothem Orangenfarbstoff.

des Heidelbeerfarbstoffes und des Weinfarbstoffes. Beide Farbstoffe zeigten in wässeriger Lösung ein ähnliches Verhalten wie der Orangenfarbstoff. Nur die alkoholische Lösung des Heidelbeerfarbstoffes liess in einer für die spektroskopische Untersuchung möglichst grossen Koncentration einen dünnen im Roth gelegenen Streifen erkennen, welcher bei der darauf folgenden Verdünnung viel rascher verschwand als das benachbarte breite Band (α).

Bei den Färbungsversuchen wurde die Färbung der Orangen mit Fuchsin und, da Dr. Hotter die Vermuthung aussprach, die Orangen des hiesigen Marktes wären mit Heidelbeerfarbstofflösung injicirt, auch mit diesem Farbstoff mit Hülfe feiner Injektionsspritzen vorgenommen und zwar mit wässerigen und alkoholischen Farbstofflösungen. Der Heidelbeerfarbstoff verhielt sich ganz ähnlich wie das Fuchsin, nur sah das Fruchtfleisch der mit Heidelbeerfarbstoff gefärbten Orangen so missfarbig aus, dass dieser Farbstoff zur Rothfärbung von Orangen sich überhaupt als ungeeignet erwies. Wir wollen uns daher im Nachfolgenden mit den

Versuchen zur künstlichen Färbung von Orangen durch Injektion einer Fuchsinlösung und zwar einer alkoholischen beschäftigen, weil die Färbung mit dieser noch besser gelingt als mit der wässerigen. Es sei bemerkt, dass die mit den Farbstofflösungen behandelten Früchte 24 bis 48 Stunden stehen gelassen und nach dieser Zeit vorsichtig entschält wurden.

Bei der Einspritzung unter die Haut erscheinen an den Einstichstellen der Fruchtschale, indem die Farbstofflösung das unter der durchsichtigen Cuticula gelegene öldrüsenhaltige Gewebe färbt, äusserlich sichtbare rothe Flecke mit einem Stich ins Bräunliche, welche jedoch keine grösseren Dimensionen annehmen (Tafel II, Fig. 8) und sich durch die Begrenzung der gefärbten Fläche von dem orangegelben Felde der Fruchtschale derart abheben, dass bei halbwegs aufmerksamer Betrachtung eine Verwechselung mit einer echten Blutorange, deren Fruchthaut äusserlich eine rothe, meist allmählich ins Orange übergehende Nüance zeigt, nicht gut möglich ist. Die Farbstofflösung drang auch in die Oelräume ein, und sie erscheinen unter der Lupe betrachtet gleichfalls gefärbt, was ja, wie schon erwähnt, bei Orangen mit natürlich rothfarbiger Fruchtschale nicht der Fall ist. Nach dem Entschälen wurde insbesondere die weisse, schwammige, sonst stets ungefärbte innere Schicht der Fruchtschale mit der Farbstofflösung imbibirt vorgefunden, ohne dass dieselbe in die darunter liegenden Fruchtfächer weiter eindrang. Das Bild (Tafel I, Fig. 5) ist selbst für jeden Laien ein derart auffälliges, dass es keiner weiteren Erklärung bedarf.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Fuchsinlösung in die Orangen theils an der Scheitel- theils an der Fruchtstielnarbe injicirt, so dass sich die Farbstofflösung in den inneren mit weissem, schwammigem Gewebe erfüllten Hohlraum der Früchte ergiessen musste. Nach dem Oeffnen der Früchte waren nur das besagte Schwammgewebe (Tafel II, Fig. 6 und 7) und theilweise auch die Häute der Fruchtfächer (Tafel II, Fig. 6, 9 und 10), soweit die Farbstofflösung zwischen die letzteren eindringen konnte, gefärbt. Das Fruchtfleisch selbst nahm jedoch den Farbstoff nicht auf, was ja auch am Querschnitte der einzelnen Fruchtfächer (Tafel II, Fig. 10) deutlich zu beobachten war, indem nur deren Wandung beziehungsweise Haut gefärbt erschien.

Bei der dritten Versuchsanordnung wurde die Farbstofflösung in das Fruchtfleisch eingespritzt, wobei sich ein so starker Widerstand bemerkbar machte, dass nach dem Herausziehen der Injektionsnadel ein Theil der eingespritzten Lösung wieder zurückströmte. Es war auch in diesem Falle nicht möglich, das ganze Fleisch, selbst des angestochenen Fruchtfaches, geschweige denn das Fleisch der übrigen Fruchtfächer zu färben. Das Fruchtfleisch wurde nur insoweit gefärbt, als die Maceration des saftigen Gewebes durch den Alkohol um sich greifen konnte. Ausserdem erzeugte die durch den Stichkanal zurückströmende Fuchsinlösung an der inneren weissen Schicht der Fruchtschale, indem deren Schwammparenchym die Lösung aufsaugt, einen auffälligen rothen

Fleck. Das Bild war ein so auffallendes, dass von einer Vortäuschung einer natürlich gefärbten Orange keine Rede sein konnte.

Es ist also nicht gelungen, das Fruchtfleisch der Orange in der Weise zu färben, dass eine Täuschung bezw. Verwechselung mit einer echten Blutorange möglich wäre. Die injicirte Farbstofflösung färbte nur die saftlosen mit Luft erfüllten schwammigen Gewebe der Frucht und da, wo das Fruchtfleisch mit derselben in direkte Berührung kam, fand nur eine oberflächliche, nicht tiefer greifende Färbung des letzteren statt.

Da nun eine Orange bis zehn Fruchtfächer hat und jedes Fruchtfach mit einer besonderen Haut umgeben ist, und da man auch von aussen die Zahl und Lage der einzelnen Fruchtfächer nicht erkennen kann, erscheint es, insbesondere bei dem negativen Verhalten des Fruchtfleisches, von vornherein erklärlich, warum von einer Stichstelle aus das Innere der Frucht auszufärben nicht möglich ist. Das Fruchtfleisch erschien, wie gesagt, nur soweit gefärbt, als dessen Gewebe verletzt wurde und die Alkoholmaceration wirken konnte. Nur die saftlosen, lufterfüllten Gewebetheile der Orange saugten die Farbstofflösung auf, wie etwa ein Schwamm. Warum das Fruchtfleisch nicht ohne Weiteres zu färben ist, ist leicht erklärlich. Die mit Zellsaft erfüllten und vielfach auch noch unter Turgor stehenden Zellen des Fruchtfleisches nehmen in diesem Fall bei der physiologischen Beschaffenheit der Zellmembran den Farbstoff nicht leicht auf. Selbst wenn die Hälften einer zerschnittenen Orange in eine wässerige Fuchsinlösung getaucht werden, so wird das Fruchtfleisch nur oberflächlich gefärbt; auch durch Versuche mit alkoholischer Fuchsinlösung wurde erwiesen, dass nur eine oberflächliche, nicht tiefer greifende Färbung des Fruchtfleisches stattfand, obwohl die Fruchthälften in der Farbstofflösung längere Zeit (12 Stunden) lagen.

Die künstliche Färbung des Fruchtfleisches der Orange durch Injektion mit Farbstofflösungen kann daher nur eine lokale sein und sie ist beim vorsichtigen Schälen und Oeffnen der Früchte leicht erkenntlich. Da ferner, wie schon oben erwähnt, die injicirte Farbstofflösung infolge des Druckes nach dem Herausziehen der Injektionskanüle zurückströmt und auf diesem Wege von dem Schwammgewebe der inneren Fruchtschale theilweise aufgesaugt wird, lässt sich durch den daselbst entstandenen rothen Fleck (Tafel I, Fig. 4) auch die Einstichstelle und überhaupt die versuchte und missglückte Fälschung leicht nachweisen.

Wenn schon der Versuch gemacht werden sollte, eine künstliche Färbung der Orangen vorzunehmen, so könnte nur die Fruchtschale durch Injection von Farbstofflösungen gefärbt werden, um der Orange äusserlich betrachtet eine rothe Färbung zu verleihen und damit den Anschein zu erwecken, dass dem Käufer eine Blutorange geboten werde, da die letzteren, wie bekannt, vielfach eine röthlich gefärbte Fruchtschale haben. Derartige Färbungsversuche sind aber, wie wir gezeigt haben, bei einiger Aufmerksamkeit auch von einem Laien sofort zu erkennen.

Ueber neuere Nährpräparate.

Von

C. Ehrmann und **K. Kornauth.**

Mittheilung aus der bakteriologischen Abtheilung der K. K. landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien.

In zwei interessanten Abhandlungen haben Weissenfeld[1]) und Bloch[2]) ihre Anschauungen bezüglich des zulässigen Bakteriengehaltes verschiedener Nährpräparate dargelegt und sind in dieser Frage zu ganz verschiedenen Schlussfolgerungen gelangt. Während Weissenfeld eine grössere Keimzahl in den Nährpräparaten beanstandet und besonders für „Kalk-Kasein" und „Plasmon" die Thatsache feststellt, dass sie ihres überaus hohen Gehaltes an lebenden Bakterien halber, „wenn sie als Nahrungsmittel verwendet werden sollten, nicht als indifferente Stoffe angesehen werden können", nimmt einen ganz anderen Standpunkt Bloch ein, dem es zweifelhaft erscheint, ob es richtig sei, die Güte, den Werth und die Brauchbarkeit eines Nährpräparates nach der Zahl der in ihm enthaltenen Keime mitzubemessen.

Soweit sich nun die Ausführungen von Bloch auf die harmlosen Milchbakterien beziehen, ist dem im Allgemeinen wohl beizupflichten, doch dürften bei der Bereitung der Milch-Nährpräparate häufig die meisten eigentlichen Milchbakterien abgetödtet worden sein und die in den Nährpräparaten vorkommenden Keime anderen, nicht kontrollirbaren Quellen entstammen.

Ferner, und dies scheint uns nicht ganz ohne Wichtigkeit zu sein, geniessen Nährpräparate doch hauptsächlich geschwächte und kränkliche Individuen. Wenn nun Bloch meint: „ich würde nur dann einen Nachtheil einem Präparat einräumen, wenn es gelänge, bei dem einen oder anderen pathogene Keime nachzuweisen, welche doch allein eine Schädigung des Körpers und die Entstehung von Erkrankungen ermöglichen", so scheint uns diese milde Anforderung an ein Nährpräparat zu weit gehend, da doch auch sonst harmlose Mikroorganismen unter Umständen, namentlich in einem geschwächten Organismus, recht weitgehende Störungen hervorrufen können.

Es erschien uns also von Interesse bei einer Anzahl der neueren und beliebteren Nährpräparate nicht bloss den absoluten Keimgehalt zu bestimmen, sondern auch die Veränderungen festzustellen, welche die Nährpräparate auf einigen gebräuchlichen Nährböden hervorrufen.

Bezüglich der Keimzählung sind wir auf eine von dem Verfahren von Weissenfeld und Bloch abweichende Weise vorgegangen, ein übrigens unwesentlicher Umstand, weil die Prüfung der Keimzahl doch nur eine ver-

[1]) Berliner klin. Wochenschr. 1899, **36**, 1053—1055.

[2]) Berliner klin. Wochenschr. 1900, **37**, 85—86.

gleichende sein kann und uns das von uns angewendete Verfahren relativ richtiger schien.

Wir haben aus den in Orginalpackung vorgelegenen Nährpräparaten, selbstredend unter Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmaassregeln, möglichst gleiche Mengen entnommen, und diese genau gewogen. Die gewogenen Mengen der Nährmehle sind dann mit steriler Bouillon in Proberöhrchen, die mit sterilen Kautschukstopfen verschlossen wurden, so lange geschüttelt worden, bis eine Lösung oder vollständige Emulsion eintrat, und von dieser wurde mittelst steriler Pipetten rasch eine solche Menge für die Anlegung der Platten abgemessen, dass die schliesslich angewendete Menge des Nährmehles stets 0,0015 g betrug.

Verdünnungen sind keine angelegt, aber die Platten sind zweimal gegossen worden. Die Uebereinstimmung in den nach 24 Stunden erschienenen Kolonien war eine durchaus befriedigende.

Ausserdem sind aber noch die flüssigen Nährböden mit je einer Oese (=0,03 g Substanz) geimpft worden.

Die gegossenen Platten wurden je nach ihrer Art bei 38,5° C. und 20,0° C., die geimpften flüssigen Nährböden ausnahmslos bei 38,5° C. im Brutofen belassen.

Die Prüfung der Platten auf die Anzahl der gewachsenen Kolonien, sowie der Veränderung der flüssigen Nährsubstrate fand nach 24 Stunden statt.

Der Vollständigkeit und des Vergleiches halber sind auch einzelne chemische Bestimmungen in den untersuchten Nährmehlen ausgeführt worden, die ebenfalls die folgende Tabelle (S. 738 und 739) umfasst. Die auf derselben angegebenen Zahlen für entwickelungsfähige Keime von Mikroorganismen beziehen sich auf je 1 g Substanz.

In den meisten Nährmehlen sind neben Bakterien auch Kokken, Sarcinen und Schimmelpilze vorhanden, die im Allgemeinen gegen schädigende Einflüsse wenig widerstandsfähig sind und daher wahrscheinlich nicht dem ursprünglichen Substrat entstammen. Wir ersehen aus der Tabelle, dass in nahezu allen Fällen recht erhebliche Mengen von entwicklungsfähigen Mikroorganismen in den Nährpräparaten enthalten sind, und einige die Nährböden, namentlich die auch im praktischen Leben wichtigen, Bouillon und Milch, recht ungünstig beeinflussen.

An sich sind aber die trockenen Nährpräparate, wie besondere Versuche ergeben haben, nicht im Stand der Vermehrung von Mikroorganismen Vorschub zu leisten und es ist im Gegentheil in den offen in Glasschalen liegen gelassenen Nährmehlen meistens eine Verminderung der Keimzahl nachzuweisen gewesen. Dies hängt jedenfalls damit zusammen, dass die betreffenden Nährmehle Wasser an der Luft verloren und einige Arten von Mikroorganismen dieses Austrocknen nicht vertrugen.

Die Keimfreiheit des „Fersan acid" in dem in der Tabelle verzeichneten Falle dürfte durch seine Bereitungsweise (Behandlung von rothen Blutkörperchen mit 20%-iger Salzsäure etc.) und seinen Säuregehalt bedingt sein.

Bezeichnung der Nährpräparate	Farbe, Geruch und sonstige Eigenschaften	Löslichkeit in Wasser	Chemische Bestandtheile			
			Wasser %	Gesammtstickstoff %	Proteinstickstoff %	Asl… %
Sanatogen Berlin,	weisses Pulver, fast geruchlos	beim Kochen etwas löslich	9,83	12,62	11,90	6
Somatose (Elberfeld)	gelbliches Pulver, ohne Geruch	klar, mit gelber Farbe	8,94	12,99	11,36	4
Eukasin (Berlin)	weisses Pulver, schwach riechend	zur trüben Flüssigkeit	9,36	12,27	—	6
Nutrose (Höchst a. M.)	weisses Pulver, ohne Geruch	in der Hitze vollkommen	9,29	13,26	6,48	3
Eulaktol (Köln a. Rh.)	gelblich braunes Pulver, schwach ranzig	theilweise in der Hitze löslich	5,07	4,86	4,72	4
Nährstoff Heyden (Radebeul)	gelbes Pulver, von angenehmem Geruch	trübe Flüssigkeit	8,53	12,22	9,26	5
Tropon (Mülheim a. Rh.)	braunes Pulver, ohne Geruch	fast unlöslich	9,16	14,45	14,26	1
Fersan Acid (Wien)	braunes Pulver, von eigenthümlichem Geruch	löslich	7,32	13,85	—	4
Fersan (Wien)	braunes Pulver, von eigenthümlichem Geruch	löslich	7,63	14,80	13,80	1
Fersan nach neuem Verfahren hergestellt (Wien)	gröbliches braunes Pulver, fast ohne Geruch	löslich	8,12	13,59	—	—
Extraktpulver der Liebig-schen Kindersuppe (Troppau)	gelbliches Pulver, von angenehmem Geruch	theilweise löslich	5,68	0,95	0,34	1
Soson (Altona)	grünlich gelbes Pulver, ohne Geruch	wenig löslich	9,49	14,12	14,12	—
Toril	dicker Brei, angenehm riechend	löslich	17,49	6,13	1,44	40
Liebig's Fleischextrakt	dicker Brei, angenehm riechend	löslich	—	—	—	—
Fleischsaft Puro	syrupdicke Flüssigkeit, von angenehmem Geruch	leicht löslich	37,93	6,16	2,56	8

Jedenfalls kann aber von den in den Handel gebrachten Nährpräparaten, schon in Anbetracht ihres hohen Preises und der Art ihrer Verwendung, gefordert werden, dass dieselben keimfrei oder mindestens sehr keimarm geliefert werden, dass sie keine solchen Keime enthalten, die Milch oder Bouillon faulig oder sonst irgendwie ekelerregend verändern, und dass sie selbstverständlich frei von für den Menschen pathogenen Mikroorganismen seien.

Direkt geimpfte Nährflüssigkeiten					Zahl der Keime auf Petriplatten, gegossen aus				
Fleisch-Bouillon		Zucker-Bouillon		Milch					
Aussehen	Geruch	Aussehen	Geruch	Aussehen	Agar-Agar	Zucker-Agar	Molken-Agar	Fleisch-gelatine	Molken-gelatine
schwache Hautbildg., trübe	ohne	klar	ohne	unverändert	33 000	95 700	52 800	23 100	33 000
Niederschl., trübe	ohne	trübe	ohne	unverändert	18 000	14 000	46 200	—	—
starker Ndschl., trübe	stark stinkend	starker Ndschlg., trübe	ohne	geronnen	62 700	59 400	26 400	9 900	23 100
klar	ohne	trübe	ohne	unverändert	66 000	19 800	6 600	—	—
trübe	stinkt	trübe, Ndschlg.	ohne	geronnen, gährt	66 000	82 500	52 800	3 300	3 300
trübe, Ndschlg.	stinkt	starker Ndschlg.	ohne	geronnen	82 500	52 800	∞	52 800	66 000
starker Ndschlg.	stark stinkend	starker Ndschlg.	stark stinkend	geronnen, gährt	66 000	∞	∞	3 300	—
klar	ohne	klar	ohne	unverändert	0,00	0,00	0,00	3 300[1]	0,00
trübe	ohne	klar	ohne	unverändert	33 000	26 400	46 200	33 000	66 000
klar	ohne	klar	ohne	unverändert	0,00	0,00	0,00	—	—
trübe, mit Hautbildg.	ohne	starker Ndschlg.	ohne	geronnen	∞	∞	∞	∞	∞
trübe, Ndschlg.	ohne	starker Ndschlg.	stark stinkend	unverändert	66 000	99 000	33 600	3 300	6 600
stark trübe	ohne	stark trübe	stinkt	unverändert	26 400	39 600	36 000	∞	∞
stark trübe	stinkt	stark trübe	stinkt	geronnen	∞	∞	∞	∞	29 700
trübe	stinkt	stark trübe	stinkt	geronnen, gährend	33 000	∞	∞	102 300	75 900

Dass diese Anforderungen keine übertriebenen sind, geht schon daraus hervor, dass einige solcher Unternehmungen ihre Erzeugnisse, wenn auch nicht in allen Fällen mit Recht, ausdrücklich als „steril“ bezeichnen.

[1]) Dürfte von einer Luftinfektion der Platte herrühren.

Ueber die Bedeutung der Bakteriologie bei der Lebensmittelkontrolle.

Von

Professor Dr. L. **Heim** in Erlangen.

Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Die Lebensmittelkontrolle erstreckt sich nach mancherlei Richtungen und verfolgt verschiedene Gesichtspunkte; sie untersucht die Nahrungs- und Genussmittel hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, auf ihren Gehalt an Nahrungsstoffen, aber auch in Bezug auf ihren Geruch und Geschmack, ob sie die im Volke als entsprechend geltenden Eigenschaften besitzen oder ob sie nicht Veränderungen aufweisen, die ihnen den Stempel der Unansehnlichkeit oder Ekelhaftigkeit aufdrücken. Eine der weitest umfassenden Thätigkeiten der Untersuchungsämter besteht darin, das Publikum vor betrügerischen Massnahmen zu bewahren, die darauf abzielen, ein Nahrungs- oder Genussmittel zu einem Preise an den Mann zu bringen, der dem Gebotenen nicht entspricht. Die vom Kaiserlichen Gesundheitsamte herausgegebenen Auszüge aus den gerichtlichen Entscheidungen betreffend den Verkehr mit Nahrungs-, Genussmitteln und Gebruchsgegenständen geben beredtes Zeugniss, wieviel und was alljährlich verfehlt wurde und zur Kenntniss der Behörden gekommen ist.

Es ist durchaus nicht immer nothwendig, dass durch derartige unlautere Handlungen die Gesundheit geschädigt werden muss; ein hygienisches Interesse haben die fraglichen Punkte aber insofern, als die Gesundheitswirthschaftslehre, wie von Pettenkofer den Inbegriff der Hygiene definirt, daran betheiligt ist, indem der Käufer für sein Geld nicht diejenigen Nahrungsstoffe erhält, die er beanspruchen kann. Vornehmlich die minderbemittelten Klassen sind jenem gewinnsüchtigen Treiben gewissenloser Händler ausgesetzt; für sie ist der Verlust um so empfindlicher, als sie zur Bestreitung anderer wichtiger Lebensbedürfnisse nur knappe Mittel zur Verfügung haben. Wenngleich also das Interesse der Volksgesundheit in doppelter Hinsicht betheiligt ist, so gehören doch die gedachten Missstände mehr zu den Grenzgebieten zwischen Hygiene und Marktpolizei. Erst wenn direkte Gesundheitsstörungen möglich oder offenbar geworden sind, greift die Sache in das specielle Gebiet der Hygiene ein.

Gesundheitswidrigkeiten können ihre Grundlage in einer in chemischer oder physikalischer oder bakteriologischer Hinsicht minderwerthigen oder schlechten Beschaffenheit haben; es können, von Abnormitäten in physikalischer Beziehung abgesehen, Gifte anorganischer oder organischer Natur an die Speisen gekommen sein, Fälle, in denen dann oft die gerichtliche Medicin das letzte Wort zu sprechen hat; oder es sind ganz unvorhergesehen belebte Dinge, thierische oder pflanzliche Parasiten, ohne Vorwissen, aber darum nicht immer

ohne Verschulden der Menschen hineingelangt, die an sich oder durch ihre Gifte die Gesundheit der Konsumenten bedrohen oder schädigen.

Was die Beeinträchtigung der Güte der Nahrungsmittel durch Kleinwesen betrifft, so ist wohl die häufigste die, dass die Entwicklung von Fäulnisserregern der Speise eine unappetitliche und darum gesundheitswidrige Beschaffenheit verleiht. Freilich ist der Begriff, von welchem Punkte an der Fäulnissprocess als ekelhaft zu bezeichnen ist, nicht streng zu umgrenzen; es wechselt das nach dem einzelnen Nahrungsmittel. Diese Dehnbarkeit und Unbestimmbarkeit ist durch die jeweilige Richtung des ästhetischen Gefühls bedingt; während einzelne Lebensmittel der Fäulniss bereits verfallen sein dürfen, ohne dass die Konsumenten daran Anstoss nehmen, wird bei anderen das Auftreten der geringsten Anrüchigkeit dem Verdorbensein gleich erachtet.

Während nun einerseits die Ansichten des Volkes über diese Punkte noch schwankend sind, hat andererseits die Wissenschaft noch wenig experimentell begründete Anhaltspunkte zur Verfügung, auf Grund deren sie eine Speise ausschliessen und als untauglich zum Genusse bezeichnen kann. Der mit der Untersuchung betraute Sachverständige sieht sich mitunter auf keinem anderen Standpunkte in seinem Urtheil, wie der Laie, bei eingetretener Fäulniss sind der Geruch und das Aussehen die Merkmale, worauf die Verwerfung einer Speise begründet wird. Manchmal geben sogar erst erfolgte Gesundheitsschädigungen, z. B. Vergiftungen durch verdorbene Fleischwaaren, Käse, Gefrorenes u. s. w. die Handhabe dazu, während die Untersuchung zu keinem oder wenigstens zu keinem ganz bestimmten Ergebnisse führt. Man hat Wurst- und Fleischvergiftungen nach Genuss von Waaren eintreten sehen, die eine vorher stattgefundene Besichtigung kaum als verdächtig hätte bezeichnen können.

Die Chemie vermag uns hier meistens keinen Aufschluss zu geben, weil die in Betracht kommenden giftigen Stoffe, ihre Zusammensetzung und ihre Reaktionen noch zu wenig bekannt sind. Unter Umständen gelingt es, durch das Thierexperiment die Entscheidung zu bringen, dass überhaupt ein giftiger Stoff vorlag und vielleicht auch, dass als die Ursache der erfolgten Schädigung ein bestimmtes Kleinwesen angesprochen werden muss, das sich ebenso wie in der verdorbenen Waare im Körper des Erkrankten oder in seinen Ausscheidungen findet und auf Thiere übertragen eine ähnliche Krankheit hervorruft.

Eine wichtige Bedingung für die Erbringung eines positiven und richtigen Befundes ist, dass der verdächtige Gegenstand möglichst frühzeitig zur Untersuchung gelangt, denn die belebten schädlichen Stoffe verschwinden nicht selten bald wieder oder werden wenigstens von konkurrirenden Saprophyten zurückgedrängt und ihre Gifte entgehen infolge Zerlegung in minder wirksame Verbindungen dem Nachweise.

Namentlich wo eine quantitative Bestimmung in Frage kommt, die in der Bakteriologie viel weniger zuverlässig und bindend sein kann, wie in der Chemie, ist eine unmittelbare Einleitung des Untersuchungsverfahrens thunlichst an Ort und Stelle erforderlich; jede Viertelstunde Aufschub kann das Ergebniss trüben, eine verhältnissmässig kurze Zeitspanne es ganz unzuverlässig machen.

Quantitative bakteriologische Untersuchungen werden am häufigsten beim Wasser verlangt, aber auch bei der Milch können sie erforderlich werden. Grenzwerthe, die schon in der Chemie nicht immer bindend sind, haben in der Bakteriologie noch viel weniger Werth. Man hat zwar beim Wasser die Grenzzahl von 100 Keimen in 1 ccm festgesetzt, aber allein auf Grund der Ueberschreitung dieses Werthes wird niemand ein Wasser als unbrauchbar für den menschlichen Genuss erklären. Es steht längst fest, dass derartige Zählungen nur dann verwerthbar sind, wenn sie sich in regelmässigen Zeiträumen folgen, so dass man zu einer Einsicht gelangen kann, ob der Keimgehalt zu gewissen Zeiten und unter gewissen Umständen einer Aenderung unterworfen ist. Eine einmalige Feststellung der Keimzahl könnte nur von einigem Belang für die Beurtheilung werden, wenn sie im Zusammenhange mit dem Ergebnisse der chemischen Untersuchung und, nicht zu vergessen, mit der Besichtigung der Wasserentnahmestelle betrachtet wird; nur das kann zugegeben werden, dass ein besonders niedriger Keimgehalt das Wasser als möglicherweise rein, ein ausserordentlich grosser Keimreichthum — wieder vorausgesetzt, dass die Aussaat sofort der Entnahme folgte — als jedenfalls verunreinigt erscheinen lassen wird.

Aehnlich wie beim Wasser liegen die Verhältnisse bei der Milch, soweit es sich um die quantitative Bestimmung handelt, bei der die Aussaat gewöhnlich auf Gelatineplatten gemacht und bei Zimmertemperatur fortgeführt wird, vielleicht unter Anlegung einer Parallelkultur auf Agar bei Brutschrankwärme.

Wasser und Milch sind ja, wenn sie unter normalen Verhältnissen zu Tage kommen, keimfrei. Alle die Mikroorganismen, die wir darin finden, sind erst nachher hineingerathen, ins Wasser durch die unmöglich pilzdicht zu haltenden Theile der Wasserversorgungsanlage, der Brunnenstube, des Pumpwerks, der Rohrleitung, in die Milch durch den Staub der Stallluft, durch Unreinlichkeiten, die der Haut des Thieres, den Händen und Gefässen der Melkenden und der Milchwirthschaftler anhaften. Dabei sind wir uns ausserdem bewusst, dass wir mit den auf unseren gebräuchlichen Nährböden aufgehenden durchaus nicht sämmtliche Keime vor uns haben, die thatsächlich in den untersuchten Proben vorhanden sind. Eine vergleichende Untersuchung z. B. der mannigfaltigen Flora, die uns das mikroskopische Bild eines Abstrichs von der Zunge des Menschen oder einer Spur Darminhalt enthüllt, mit dem artenarmen Befunde, den uns die mit derselben Probe gegossene Gelatineplatte zeigt, lehrt sofort, wie dürftig die Ausbeute ist, die wir mit unseren Nährböden gewinnen. Die grünen Algen, die in den meisten Wässern zugegen sind, die wir mit Leichtigkeit in den Wasserstandsrohren, etwa am Windkessel einer Wassercentrale, mit blossem Auge an der dem Lichte zugekehrten Seite beobachten können, entziehen sich dem Nachweise durch Plattenkulturen vollständig, von Protozoën gar nicht zu reden. Allerdings dürfte es gerade unter den gedachten Keimen keine geben, die unserer Gesundheit nachtheilig sind, und so tritt das Interesse, das der Mediciner in dieser Beziehung haben kann, in den Hintergrund.

Das Gleiche ist der Fall bei Wein und Bier. Eine numerische Feststellung der Mikroorganismen mit Rücksicht auf etwaige Gesundheitsschädigungen wird nur selten verlangt werden, trotzdem dass gerade durch Biere nicht selten Verdauungsstörungen bedingt werden oder dass wenigstens der Verdacht darauf besteht. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Feststellung einer Trübung und eines nicht gehörigen Geruchs und Geschmacks, um die Diagnose zu stellen, das Bier sei hefetrüb und gesundheitsschädlich. In wie weit die durch Plattenkulturen auffindbaren Keime — die ich in 1 ccm Erlanger Bier zu 10000 bis 20000 zählte — in hefetrüben, hygienisch unzulässigen Bieren vermehrt sind, darüber besitzen wir bis jetzt keine hinreichende Erfahrung, theils deshalb weil sich in einschlägigen Versuchen kein bestimmter Hefepilz als gesundheitsstörend hat erweisen lassen, theils weil die schlimmste Folge eine Manchen erwünschte öffnende Wirkung ist. Der stark hefe- und bakterientrübe Most wird mit besonderer Vorliebe genossen. Interesse am Keimgehalt — zwar nicht an der Menge, aber an der Art der vorkommenden Gährungserreger — haben die Brauer und Winzer; sie können zu Schaden kommen, wenn sich ein unwillkommener Gährungserreger in ihren Bottichen breit macht; dies festzustellen ist jedoch Aufgabe besonderer Fachmänner, der Gährungsbakteriologen.

Der im Dienste der Gesundheitspflege thätige Bakteriologe richtet sein Hauptaugenmerk auf die qualitative bakteriologische Untersuchung, d. h. auf den etwaigen Nachweis bestimmter, der Gesundheit von Menschen und Thieren gefährlicher oder einer vollwerthigen Beschaffenheit der Nahrungsmittel hinderlicher Kleinwesen. In letzterer Beziehung habe ich die Untersuchung auf Farbstoffbildner, zymogene und andere Bakterien im Auge, die missliebige Stoffwechselprodukte erzeugen. Auch hier ist für jetzt wenigstens noch eine gewisse Schranke gezogen, z. B. wenn wir herausbringen wollen oder sollen, ob bestimmte Keime, sagen wir in der Butter, zugegen sind, die eine Veränderung ihres Aromas bedingen. Völlig verzichten müssen wir natürlich auf ein zufriedenstellendes Untersuchungsergebniss, wenn der Verdacht besteht, dass Krankheiten, deren Erreger wir noch nicht kennen, verschleppt worden sind, etwa Scharlach durch Milch. Hier wird lediglich eine genaue anamnestische Erhebung und eine Nachforschung auf Grund medicinischer und epidemiologischer Erfahrungen im Stande sein, die ursächlichen Verhältnisse und den Zusammenhang mit geringerer oder grösserer Wahrscheinlichkeit aufzudecken.

Wohl aber ist die Möglichkeit vorhanden, die Uebertragung solcher Krankheiten, deren Erreger bekannt sind, mit Hülfe der mikroskopischen und der Nährplatten-Untersuchung, die gegebenen Falls durch das Thierexperiment vervollständigt oder ergänzt werden muss, nachzuweisen. Aber das ist nicht immer leicht; manchmal sogar grenzt die Schwierigkeit nahe an die Unmöglichkeit und die Gewinnung eines einwandfreien Ergebnisses erfordert meistens einige Tage Zeit; es kommt auch vor, dass man wochenlang auf das Untersuchungsergebniss warten muss, z. B. bei Verdacht auf das Vorhandensein von Tuberkelbacillen nach negativem oder zweifelhaftem Ausfall der mikroskopischen Durch-

musterung, wodurch freilich das Ergebniss mehr wissenschaftlichen als praktischen Werth erhält.

Zu solchen Arbeiten bedarf es eines mit allen morphologischen, biologischen und Wachsthums-Eigenschaften der Mikroorganismen vertrauten Untersuchers, denn fast jeder vermuthete Erreger erfordert eine individuelle Behandlung, eine Besonderheit des Verfahrens zum Nachweise. Bei der Anstellung des Thierversuchs ist einer medicinischen Einsicht nicht zu entrathen; die Diagnose auf Milzbrandbacillen, Tuberkelbacillen, auf Schweinerothlauf und Schweineseuchen, auf Rauschbrand, Tetanus, Rotz lässt sich ohne Heranziehung des Thierversuchs kaum erledigen; freilich wird das Resultat für die praktische Verwerthung des verdächtigen Nahrungsmittels nicht immer abgewartet werden können; es hat mehr Werth in forensischer Hinsicht; dann aber überschreitet die Aufgabe, wie Hilger schon vor Jahren ausgesprochen hat, den Bereich der Lebensmitteluntersuchungsanstalten. In einer ähnlichen Lage, wie der vorhin geschilderten, befindet man sich bei dem durchaus nicht leichten Nachweis bei Wurst- und Fleischvergiftungen.

Am meisten wird die qualitative bakteriologische Untersuchung beim Wasser verlangt, wo zu gegebener Zeit Verdacht auf das die Anwesenheit von Choleravibrionen, oder — wie zu allen Zeiten häufig — auf das Vorhandensein von Typhusbakterien besteht. Den Nachweis der Choleravibrionen rechnen wir zu den einfacheren; das ist aber sehr relativ zu nehmen, denn die damit verbundenen Schwierigkeiten sind nicht gering, immerhin aber sind dieselben im günstigen Falle binnen einiger Tage zu überwinden.

Zu den undankbarsten Aufgaben zählen wir vorläufig noch die Suche nach Typhusbakterien. Solange nicht eine ähnlich schnell ausführbare Methode gefunden sein wird, wie beim Nachweise von Choleravibrionen, was sich allerdings jeden Tag ereignen kann, müssen wir in der grössten Mehrzahl der Fälle das „non liquet“ eingestehen. Der Praktiker freilich wird sich sicherstellen und auf Grund seiner Beobachtung und der Besichtigung an Ort und Stelle die Entnahme und Verwendung verunreinigten und undesinficirten Wassers bereits verbieten und verhindern, ehe der Ausfall der bakteriologischen Untersuchung eingetroffen ist, zumal da das negative Ergebniss bekanntlich nichts gegen das Vorhandensein der gesuchten Krankheitserreger beweist.

Man erkennt aus diesen Darlegungen, dass hauptsächlich solche Lebensmittel in Rede stehen, die entweder von einem verdächtigen Thiere stammen oder die nachträglich durch Abfallstoffe aus dem menschlichen Haushalte, durch unreinliche Behandlung u. s. w. verseucht erscheinen. Infolgedessen ist das Interesse vornehmlich den thierischen Nahrungsmitteln und dem Wasser zugewendet; bei den pflanzlichen Nahrungsmitteln kann nur die zweite Frage in Betracht kommen, nämlich dass sie entweder durch Berührung mit verseuchtem Boden oder Wasser, etwa mit Cholera- oder Typhusbakterien inficirt worden sein können, oder dass sie während oder nach der Zubereitung durch unsaubere Berührung, durch Eindringung von giftigen Bakterien verändert worden sind, so dass die Krank-

heitskeime entweder nur aussen anhaften oder dass sich giftliefernde Zersetzungen geltend machen, z. B. im Vanille-Eis u. dergl. Wenn man aber von diesen seltenen Vorkommnissen absieht, so erscheint die Wichtigkeit der bakteriologischen Untersuchung pflanzlicher Nahrungsmittel nicht sehr gross. Vollends wird sich Jemand in seinen Erwartungen getäuscht sehen, der etwa von der bakteriologischen Untersuchung eines verdorbenen Gewürzes oder dergl. einen Aufschluss erhofft. Die Minderwerthigkeit solcher Genussmittel wird da eher durch die mikroskopische Untersuchung, vielleicht sogar schon durch die Betrachtung mit blossem Auge erkannt werden können.

Trotz alledem, trotz der vielen Wenn und Aber, die mit der Anstellung und Verwerthung bakteriologischer Untersuchungen verknüpft sind, wird man die Nahrungsmittelkontrolle ohne Hereinbeziehung der Bakteriologie nicht mehr als vollständig erachten können. Nur wird bei den fortwährend sich vollziehenden Fortschritten unseres in rascher Entwicklung begriffenen neuen Zweiges der Naturwissenschaften eine gedeihliche Ausübung bloss von fachmännisch durchgebildeten und specialistisch weiter arbeitenden Beamten bethätigt werden können, die, mit allen neuen einschlägigen Verfahren vertraut, die Grenzen genau kennen, die einer mit Erfolg durchzuführenden Untersuchung gesteckt sind. Die Kenntniss der Grenzen eines Gebietes ist ja das, was allein dem Fachmann eigen ist. Würden jene Beamte Aerzte sein, so wäre das sehr wünschenswerth, mindestens aber muss gefordert werden, dass die Oberleitung der bakteriologischen Untersuchung in den Händen eines Arztes ruhe. Das ist am besten gegeben und schon vorhanden in den bestehenden hygienischen Instituten der Universitäten. Es brauchte nur noch deren Personalstand erhöht zu werden. Die anzustellende Hülfskraft oder die Hülfskräfte denke ich mir in ihrer Stellung gleich dem Oberinspektor oder Inspektor der chemischen Nahrungsmitteluntersuchungsanstalten.

Man möchte vielleicht meinen, dass es in Anbetracht der, wie etwa aus meinen Ausführungen geschlossen werden könnte, immerhin beschränkten Häufigkeit, mit der die Bakteriologie zur Nahrungsmitteluntersuchung herangezogen wird, nicht erforderlich sei, neue Stellen zu schaffen. Abgesehen davon, dass sich die Zahl der verlangten Untersuchungen bald mehren wird, sowie bekannt sein wird, dass dafür eigene Stellen geschaffen sind, ist ja mit der Lebensmittelkontrolle die Aufgabe der Untersucher noch nicht erschöpft; sie wird vielmehr nur einen Theil ihrer Thätigkeit bilden. Es harren tagtäglich im öffentlichen Leben noch viele andere einschlägige Fragen der Erledigung, wie die Untersuchung von Gebrauchsgegenständen, von Handelswaaren, z. B. von Thierfellen auf etwa anhaftende Krankheitserreger; ich denke hier u. a. auch an den Nachweis von Arsen auf biologischem Wege; ferner würde die Prüfung der Leistungsfähigkeit von Desinfektionsapparaten mit Hitze oder von chemischen Desinfektionsmitteln eine wichtige Stelle im Arbeitsgebiete der gedachten Stationen einnehmen.

Und noch bin ich nicht zu Ende mit den Aufgaben, die ich diesen Abtheilungen der hygienischen Institute zugewiesen wissen möchte. Ihnen läge es ob, sich, wie das schon bisher der Fall ist, nur in vermehrtem Maasse, mit

der Untersuchung von Organen, Se- und Exkreten erkrankter Menschen und Thiere zu befassen, also mit der Untersuchung von Sputum auf Tuberkelbacillen, von verdächtigen Membranen auf Diphtheriebakterien, von Ausleerungen auf Typhusbacillen, von Blut auf Agglutinationserscheinungen u. dgl., kurz mit Allem, was zur medicinisch-bakteriologischen Diagnostik gehört. Wie sehr das Bedürfniss nach solchen Anstalten besteht, beweist die Thätigkeit der an einigen preussischen hygienischen Instituten bestehenden Diphtherie-Untersuchungsstationen und das Aufblühen des Instituts für medicinische Diagnostik in Moskau, dem nun bereits eins in Berlin gefolgt ist, beide allerdings mit rein privatem Charakter.

Es wäre also in den hygienisch-bakteriologischen Instituten eine besondere Abtheilung zu errichten für die Untersuchung von Lebensmitteln, von Gebrauchsgegenständen und für medicinische Diagnostik. Eine derartige Erweiterung der Thätigkeit würde der Allgemeinheit zu grossem Nutzen gereichen. Gerade in Bayern liesse sich diese Einrichtung um so leichter bewerkstelligen, als man sich hier auf die günstigen Erfahrungen mit den ebenfalls anderen Instituten angegliederten chemischen Untersuchungsanstalten stützen kann, um deren Inslebenrufung bekanntlich der Herr Vorsitzende, Prof. Dr. Hilger, die grössten, autoritativen Verdienste hat. Man kann diese bayerischen Einrichtungen mit Recht als die besten ihrer Art auf der Welt ansehen, die denn auch in anderen Staaten vorbildlich geworden sind.

Ich bin mir übrigens bewusst, dass ich mit der Forderung der Einführung der Bakteriologie in den Lebensmitteluntersuchungsanstalten nichts Neues verlangt habe, denn in dem ersten der Anträge, die der Deutsche Verein für öffentliche Gesundheitspflege auf seiner 13. Jahresversammlung im Jahre 1887 zu Breslau auf Grund des Referates von Hilger und unter seiner Mitredaktion aufgestellt hat, wird es für dringend wünschenswerth erklärt, „dass in jedem Regierungsbezirke mindestens ein Untersuchungsamt für Lebensmittel und physikalisch-chemische und bakteriologisch-hygienische Arbeiten begründet wird“. Ich erachte nur gerade die heutige Gelegenheit, wo ich auf Anregung Ihres Herrn Vorsitzenden das vorliegende Thema zu behandeln die Ehre hatte, als besonders geeignet, erneut auf die Nothwendigkeit der Einführung bakteriologischer Untersuchungsstellen für die Lebensmittelkontrolle unter fachmännischer Leitung hinzuweisen.

Zur Handhabung des Gesetzes betr. den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juni 1898.

Von

C. A. Neufeld in München.

Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Seit der Einführung des Nahrungsmittelgesetzes hat sich im Laufe der Zeit die Nothwendigkeit ergeben, Ergänzungsgesetze in Kraft treten zu lassen, welche dem jeweiligen Standpunkte des Lebensmittelmarktes angepasst wurden. In

erster Linie waren bei diesen Ergänzungsgesetzen gewöhnlich gesundheitspolizeiliche Gesichtspunkte maassgebend, so beim Gesetz betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen, beim Farbengesetz und beim Weingesetz. Auch beim sogenannten Süssstoffgesetz vom 6. Juni 1898 waren, wie aus dem Wortlaut ersichtlich ist, abgesehen von Zoll- und ähnlichen Fragen gesundheitspolizeiliche Gesichtspunkte bestimmend. Aufgabe der Gesundheitspolizei ist es ja, nicht nur vor schädlichen Stoffen zu schützen, sondern auch den Ersatz physiologisch werthvoller durch werthlose Stoffe zwecks Täuschung zu verhindern, vorausgesetzt, dass diesen physiologisch werthlosen Stoffen nicht noch eine andere Bedeutung zukommt. Letzteres ist bei den künstlichen Süssstoffen in ihrer Eigenschaft als Ersatzmittel für Zucker bei Diabetikern der Fall, welchem Umstande der § 2 des Gesetzes — Gestattung der Verwendung unter Deklaration — Rechnung trägt.

In Folgendem will ich versuchen einen kurzen Ueberblick über die Erfahrungen zu geben, die man seit dem vor etwa 2 Jahren erfolgten Inkrafttreten des Süssstoffgesetzes gesammelt hat.

Schon kurze Zeit nach Einführung dieses Gesetzes erkannten die Fachleute, denen in Gutachten und bei Gericht die Auslegung desselben oblag, dass das Süssstoffgesetz einen Mangel aufwies, der wohl vielfach den Specialgesetzen eigen ist: Es zeigte ganz bedenkliche Lücken. Die Thatsache, dass alle derartigen Specialgesetze zu wenig weitsichtig specificiren und durch die detaillirte Aufzählung einzelner Arten und Verfahren die Charakteristik der Gruppen deshalb verwischen, hat dazu geführt, die Richter zu sehr an den Buchstaben und nicht an den Sinn des Gesetzes zu fesseln. Infolgedessen wird es auch immer findige Köpfe geben, die bald schon mit einer neuen Art von Gegenständen in den Verkehr treten, welche sich in keine einzige der im Gesetze angeführten Gruppen dem Worlaute nach einreihen lässt, und welche daher durch Ermöglichung einer bequemen Umgehung des Gesetzes dessen ganzen Zweck oft vereitelt. Ich erinnere dabei nur an das sogenannte Margarinegesetz, welches, in Südbayern wenigstens, aus den erwähnten Gründen beinahe überflüssig geworden ist, da Margarine, die als solche bezeichnet ist und demnach nur den Anforderungen des Gesetzes entsprechen muss, in jenem Theile Deutschlands nur sehr selten mehr angetroffen wird.

So zeigten sich auch bald nach dem Inkrafttreten des Süssstoffgesetzes Lücken, welche für den Fachmann und den Richter die Handhabung dieses Gesetzes wesentlich erschwerten, indem sie — ganz abgesehen von dem Umstande, dass Ausführungsbestimmungen zu demselben bis heut noch nicht erlassen wurden — die verschiedenartigsten Auslegungen einzelner Bestimmungen zuliessen.

Eine der verbreitetsten, wenn nicht die verbreitetste, Art der Verwendung künstlicher Süssstoffe ist diejenige bei der Herstellung der künstlichen Brauselimonaden, deren Konsum in den letzten Jahren aus verschiedenen Gründen ein ganz enormer geworden ist. Schon unmittelbar nach der Einführung des ge-

nannten Gesetzes tauchte die Frage auf, ob die Verwendung künstlicher Süssstoffe bei der Herstellung der Brauselimonaden noch statthaft sei oder nicht. In Beantwortung derselben wurden die widersprechendsten Ansichten geäussert und bei der weiten Ausdehnung des Interessentenkreises war vorauszusehen, dass bald gerichtliche Entscheidungen herbeigeführt werden mussten. Solche liegen denn auch gegenwärtig vor. Bevor ich aber näher auf dieselben eingehe, möchte ich zunächst im Allgemeinen die Frage untersuchen: „Was sind die Brauselimonaden des Handels und wie sind dieselben zu beurtheilen?"

Eine erschöpfende Beantwortung dieser Fragen giebt Juckenack[1]). Derselbe führt etwa Folgendes aus:

Unter Brauselimonaden verstand man ursprünglich 1. Gemische von natürlichen Fruchtsäften und mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser; 2. Gemische von Zuckersaft mit entweder alkoholhaltigen Auszügen aus Bestandtheilen aromatischer Südfrüchte oder mit käuflichem ätherischen Oel dieser Früchte, sowie mit Citronensäure und mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser. Infolge der beschränkten Haltbarkeit derartiger Brauselimonaden traten an die Stelle der natürlichen die künstlichen Fruchtsäfte, welche daher auch die Fabrikation der Essenzen für Brauselimonadesyrupe (also für künstliche Fruchtsäfte) ins Leben riefen. Die Brauselimonadesyrupe oder künstlichen Fruchtsäfte sind als gefärbte oder ungefärbte Gemische von Zuckersaft, organischen Säuren und Fruchtessenzen (oder sogenannte Limonadeessenzen) zu definiren. Nach einer weiteren Definition der Begriffe „echter" und „künstlicher" Fruchtsaft wendet sich Juckenack zu der Beurtheilung der Brauselimonaden auf Grund des Süssstoffgesetzes. Nach § 3 des letzteren ist es verboten 1. künstliche Süssstoffe bei der gewerbsmässigen Herstellung von Fruchtsäften etc. sowie von Zucker- oder Stärkesyrupen zu verwenden, 2. Nahrungs- und Genussmittel der sub 1 gedachten Art, welchen künstliche Süssstoffen zugesetzt sind, zu verkaufen oder feilzuhalten.

Das Gesetz spricht nun klar und deutlich von „Fruchtsäften", macht also keinen Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Fruchtsäften, für die alsdann auch in den Ausführungsbestimmungen eine Definition hätte gegeben werden müssen. Es dürfte daher keinem Zweifel unterliegen, dass das Gesetz unter „Fruchtsäften" sowohl die echten wie die künstlichen, also auch die Brauselimonadesyrupe als künstliche Fruchtsäfte hat treffen wollen, zumal die künstlichen Fruchtsäfte auch Bestandtheile von Früchten enthalten und, abgesehen von „echt" und „künstlich", der Begriff „Fruchtsaft" nicht gesetzlich definirt ist. [Also unter denselben juristisch sowohl jeder flüssige Bestandtheil einer Frucht — also auch ätherisches Oel — wie auch die Produkte, die man in der Verkehrsauffassung unter „Fruchtsäfte" versteht, also echte und künstliche, fallen. — Verf.] Für den Fall aber, dass nach einer sehr gesucht erscheinenden Definition gewisser Interessenten der Brauselimonadesyrup nicht als künstlicher Fruchtsaft, sondern als eine mit Fruchtsäften überhaupt nicht in Zusammenhang stehende Waarengattung zu betrachten ist, so hat der § 3 doch jedenfalls den Zuckersyrup (= Zuckersaft) treffen wollen. Da ohne solchen keine künstlichen Fruchtsäfte, also auch keine Limonadesyrupe herzustellen sind, so ergiebt sich für letztere von selbst die Definition, dass sie als aromatisirte und gesäuerte, unter Umständen auch künstlich gefärbte, Zuckersäfte zu betrachten sind. Die ebenfalls für

[1]) Apoth.-Ztg. 1899, 14, 625—627; diese Zeitschrift 1899, 2, 937.

den Handel, also gewerbsmässig, hergestellte fertige Brauselimonade stellt das gleiche, nur mit Wasser verdünnte und mit Kohlensäure imgrägnirte Produkt dar, ist also im Wesentlichen auch Zuckersaft. [Denn für den Begriff „Zuckersaft" ist kein Koncentrationsbegriff gegeben; jedenfalls hat der Gesetzgeber nicht „Stärkesyrup" im Auge gehabt, weil dieser ganz besonders im Gesetze aufgeführt ist. — Verf.]

Soweit Juckenack. Einen ganz analogen Standpunkt nimmt die Kgl. Untersuchungsanstalt München in dieser Sache ein. In einem Gutachten dieser Anstalt im Falle D. (Oktober 1899) wird etwa Folgendes ausgeführt: Die Limonaden werden bekanntlich aus Fruchtsäften und Zuckersyrup hergestellt, und zwar aus natürlichen Fruchtsäften oder künstlichen, nachgemachten Fruchtsäften (den sogenannten Limonaden-Essenzen bezw. -Syrupen des Handels). Die Limonadesyrupe sind als Gemenge von Fruchtsaft — der einen oder anderen Art, d. h. von natürlichem oder künstlichem Fruchtsaft — mit Zuckersyrup aufzufassen, welchem Gemenge je nach Umständen eine entsprechende Menge Wasser zur Verdünnung beigegeben ist. Die Brauselimonaden sind dann noch mit Kohlensäure imprägnirt. Darüber, dass das Süssstoffgesetz nur die natürlichen Fruchtsäfte, nicht aber die als deren Ersatzmittel im Handel befindlichen nachgemachten oder künstlichen Fruchtsäfte (Limonaden-Syrupe) treffen will, fehlt jeder Anhaltspunkt, indem in einem solchen Falle eine Definition des Begriffes „natürliche Fruchtsäfte" zur Unterscheidung von „künstlichen, bezw. nachgemachten Fruchtsäften" hätte gegeben werden müssen. Selbst aber wenn das Süssstoffgesetz in § 3 nur die natürlichen Fruchtsäfte hätte treffen wollen, so kann darüber kein Zweifel bestehen, dass der Zuckersyrup hiervon getroffen wird, da dieser ausdrücklich genannt ist. Ohne Zuckersyrup (oder echten Fruchtsaft) ist aber keine Limonade herzustellen. Die Limonaden-Syrupe des Handels sind dann doch jedenfalls als aromatisirte und gesäuerte, unter Umständen auch künstlich gefärbte, Zuckersyrupe aufzufassen. Als solche fallen also die Brauselimonadesyrupe unter allen Umständen unter § 3 des Gesetzes. Dem Einwande der Interessenten, dass sie nicht gewerbsmässig Zuckersyrupe sondern Brauselimonaden herstellen, und dass sie den künstlichen Süssstoff nicht dem Zuckersyrup, sondern dem fertigen Limonaden-Syrup bezw. der Brauselimonade zusetzen (also „Zuckersyrup mit Süssstoffzusatz" weder herstellen noch verkaufen), ist entgegenzuhalten, dass der gewerbsmässig hergestellte Limonaden-Syrup, dem Süssstoff angeblich nachträglich zugeseszt wird, nichts anderes als aromatisirter und angesäuerter Zuckersyrup ist, und die fertige Brauselimonade, die ebenfalls gewerbsmässig hergestellt wird, das gleiche, nur mit Wasser verdünnte und mit Kohlensäure imprägnirte Produkt ist.

Eine Bestätigung dieser Auffassung der Münchener Untersuchungsanstalt bilden zwei Urtheile des Reichsgerichtes, in welchen die Revision gegen Urtheile des Landgerichtes München I — welches in beiden Fällen sich jener Auffassung angeschlossen hatte — verworfen wird.

Die im Falle M. in der Sitzung des Reichsgerichtes vom 22. Februar 1900 maassgebenden Gründe sind folgende:

„Der Annahme der Strafkammer, dass § 3 des erwähnten Gesetzes die Verwendung von Saccharin nicht nur bei der gewerbsmässigen Herstellung natürlicher, sondern auch bei solcher Herstellung künstlicher Fruchtsäfte verbiete, muss beigepflichtet werden. Die Revision behauptet dagegen, der Begriff künstlicher Fruchtsaft sei ein Unding, Fruchtsaft könne künstlich nicht hergestellt werden. Selbst wenn man unter künstlichem Fruchtsaft nur ein Erzeugniss der menschlichen Erfindungskraft verstehen müsste, das dem natürlichen in allen Beziehungen völlig gleich wäre, stände jene Behauptung im Widerspruch mit den zum Gemeingut gewordenen Ergebnissen der Wissenschaft, die sich bereits zu der Erklärung für berechtigt hält, jede organische Verbindung, die keine organisirte Struktur besitzt, lasse sich künstlich darstellen, sobald ihre chemische Konstitution richtig erkannt ist (Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, 11. Aufl., S. 525).

Allein solche Uebereinstimmung ist gar nicht nöthig. Es genügt der Schein der Uebereinstimmung, eine äussere Aehnlichkeit der Nachbildung mit dem Naturerzeugnisse, mit der Zweckbestimmung gleicher Verwendbarkeit mit diesem; der thatsächlichen Beurtheilung im einzelnen Falle muss es überlassen bleiben, ob die Aehnlichkeit einen Grad erreicht hat, dass dem Kunsterzeugnisse der Gattungsname des Naturerzeugnisses im Verkehr zuerkannt wird.

Dass das Gesetz das Verbot auf die in diesem Sinne künstlichen Fruchtsäfte erstrecken wollte, ergiebt sich, wie die Strafkammer erwähnt, aus dem Mangel einer Unterscheidung im Ausdrucke angesichts der bekannten Thatsache, dass künstliche Fruchtsäfte im Handel vorkommen. Ja, die Rücksicht auf sie war ein wesentlicher Bestimmungsgrund für die Aufnahme des Verbotes in das Gesetz. . . . Es ist klar, dass die Absicht des Gesetzes, soweit es sich auf Fruchtsäfte bezieht, nicht erreicht würde, wenn die Verwendung von Saccharin nur bei Herstellung der natürlichen Fruchtsäfte hätte ausgeschlossen werden sollen, während das Hauptgebiet der Saccharinverwendung gerade in der Herstellung künstlicher Nachbildungen besteht und als dort bestehend erkannt wurde. In der Kommissionsberathung (Stenographischer Bericht Anl. 3, 2053) wurde beispielsweise erwähnt, dass Himbeeressenz aus Steinkohlentheer und (ebendaselbst S. 2268) Himbeersaft aus solcher Himbeeressenz, Himbeerkouleur und Saccharinwasser gemacht werde, also thatsächlich nicht das Geringste von der Frucht enthalte. Solchen Täuschungen soll, soweit sie durch Saccharinverwendung ermöglicht werden, das Verbot entgegenwirken. — Wenn nun das Urtheil Limonade einen verdünnten Fruchtsaft nennt, so will zweifellos damit nichts Anderes gesagt werden, als dass Limonade durch Verdünnung von Fruchtsaft hergestellt werde; nur letzterer, nicht seine Verdünnung, kommt hier in Frage.

Eine zweite Entscheidung des Reichsgerichts, vom 22. März 1900, führt bei der Verwerfung der Revision des Mineralwasserfabrikanten K. gegen das Urtheil der III. Strafkammer des Landgerichtes München I u. a. folgende Gründe an:

„Unrichtig ist namentlich die Auffassung, dass unter „Fruchtsaft“ im erwähnten Gesetze nicht auch der künstliche zu verstehen sei. Dass es künstlichen Fruchtsaft giebt, d. h. Zubereitungen, die im Verkehr und allgemeinen Sprachgebrauche so genannt werden, war, wie das Urtheil ausführt, bei der Berathung des Gesetzes zur Sprache gekommen, gleichwohl wurde keine Ausdrucksweise gewählt, die zwischen natürlichem und künstlichem Fruchtsaft zu unterscheiden gestattet. Was so allgemein im Sprachgebrauch begründet ist, kann nicht als eine willkürliche Bezeichnung erklärt werden, wie die Revision thut.

Unrichtig ist allerdings die Ausdehnung des Begriffes Fruchtsaft auf die fertige Brauselimonade. Zu dieser wird zwar Fruchtsaft verwendet, aber sie ist nicht selbst Fruchtsaft, sondern ein Gemisch von solchem mit kohlensaurem Wasser, es müsste denn festgestellt werden können, dass Kohlensäure oder kohlensaures Wasser ein Bestandtheil der Zubereitung sei, der zu dem Begriffe künstlicher Fruchtsaft gehört. Da solche Feststellung fehlt und wohl kaum hätte getroffen werden können, so muss die Brauselimonade als ein selbständiges neues Erzeugniss gelten, für welches ein Verbot der im § 3 a. a. O. gegebenen Art nicht besteht.

Dieser Theil der Entscheidungsgründe war aber offenbar ohne Einfluss auf das Strafmaass. Die Verurtheilung an sich war schon durch den ersten Theil getragen, da hiernach der zur Fabrikation der Brauselimonade dienende Fruchtsaft gewerbsmässig und zu dem Zwecke, ihn (in der Limonade) in den Verkehr zu bringen, unter Verwendung von Saccharin vom Angeklagten hergestellt worden ist.“ —

Wir finden also in den beiden Reichsgerichtsentscheidungen die Auffassung vertreten, dass der § 3 des Gesetzes zwischen künstlichen und natürlichen Fruchtsäften nicht unterscheidet und sich auf alle Fruchtsäfte bezieht. Zum vorletzten Abschnitte der letzterwähnten Reichsgerichtsentscheidung wäre vielleicht noch zu erwähnen, dass Wasser allerdings unter allen Umständen ein Bestandtheil der Zubereitung ist, der zu dem Begriffe „Künstlicher Fruchtsaft“ gehört.

Diese beiden Entscheidungen waren von principieller Bedeutung. Nach ihrem Bekanntwerden erschien eine Verwendung von künstlichen Süssstoffen bei Herstellung von künstlichen Fruchtsäften und Brauselimonaden ausgeschlossen. Selbstverständlich war die dadurch hervorgerufene Erregung in Kreisen der Mineralwasserfabrikanten eine grosse, zumal in deren Fachpresse von vornherein der Standpunkt energisch vertreten wurde, dass auf die künstlichen Fruchtsäfte und die aus solchen hergestellten Brauselimonaden nicht der § 3, sondern lediglich der § 2 des Süssstoffgesetzes Anwendung zu finden habe, dass also die Verwendung künstlicher Süssstoffe bei Herstellung dieser Getränke statthaft sei, wenn letztere „unter einer diese Verwendung erkennbar machenden Bezeichnung verkauft oder feilgeboten“ würden (wenngleich ein Theil der einflussreicheren Fabrikanten in Versammlungen den entgegengesetzten Standpunkt vertrat, wie z. B. der Vorsitzende des Hamburger Mineralwasserfabrikanten-Vereins). Jene Auffassung wurde auch von vielen Behörden, namentlich in Nord-Deutschland, getheilt; dieselben erblickten keinen Anlass zur Strafeinschreitung, wenn der Zusatz von künstlichen Süssstoffen zu Brauselimonaden der erwähnten Art durch entsprechenden Aufdruck deklarirt war. Auch vom Bezirksamt Neustadt in Bayern liegt u. A. eine Aeusserung in diesem Sinne vor.

Die erwähnten beiden Reichsgerichtsentscheidungen stiessen aber diese Auffassung um, sie bedeuteten schlechthin ein Verbot der Verwendung künstlicher Süssstoffe bei der Herstellung künstlicher Brauselimonaden.

Da erschien im April d. J. eine dritte Reichsgerichtsentscheidung, welche eine ganz entgegengesetzte Wirkung hervorrief und von den Mineralwasserfabrikanten mit lauter Freude begrüsst wurde, indem das Gericht in der Sache gegen den Bierhändler H. zu München-Gladbach das Urtheil des Landgerichtes Düsseldorf aufhob und die Sache zur anderweitigen Entscheidung an die Vorinstanz zurückwies.

Der Angeklagte war verurtheilt worden, weil er gewerbsmässig Limonaden aus Fruchtsäften (echtem Himbeer- und Citronensaft!), Wasser oder kohlensaurem Wasser und künstlichem Süssstoff hergestellt hatte. Das Landgericht hatte ein Vergehen gegen § 3 des Gesetzes vom 6. Juli 1898 gefunden, weil in Limonade der Fruchtsaft ein wesentlicher Bestandtheil

sei, und sie im Wesentlichen aus Wasser und Fruchtsaft bestehe; die Verdünnung des letzteren durch Wasser ändere seinen Charakter nicht. Diese von der Revision angefochtene Begründung unterliegt nach der Entscheidung des Reichsgerichts rechtlichen Bedenken. Nach Ansicht des letzteren ist die Vorschrift des § 3 eine über die allgemeine Regel des § 2 hinausgehende Ausnahmebestimmung, deren Anwendung deswegen auf die ausdrücklich genannten Fälle zu beschränken und nicht im Wege ausgedehnter Auslegung auf verwandte Fälle zu erstrecken ist. Da nun im § 3 No. 1 nur Fruchtsäfte genannt werden, nicht die unter ihrer Verwendung hergestellten Getränke, insbesondere nicht die sogenannten Limonaden, so fallen diese nicht als solche unter jene Vorschrift. Unter Fruchtsaft im Sinne des Gesetzes ist allerdings nicht bloss der Fruchtsaft zu verstehen, wie er durch Pressen oder sonstige Bereitungsart unmittelbar aus der Frucht gewonnen wird, sondern der Saft, in der Bereitung, wie er in den Verkehr gebracht wird, also insbesondere mit Zusatz von Zucker oder anderen gährungshindernden Stoffen. Bei diesen „zur" Herstelluug des Fruchtsaftes dienenden Zusätzen ist die Verwendung künstlicher Süssstoffe unbedingt verboten, aber die aus der Vermischung solchen als Handelsprodukt fertigen Fruchtsaftes mit anderen Stoffen hergestellte Limonade lässt sich nicht mehr als Fruchtsaft bezeichnen. Das würde nicht mit der aus dem allgemeinen Sprachgebrauch abzuleitenden Bedeutung des vom Gesetz gebrauchten Ausdrucks vereinbar sein . . . . Dann wird ausgeführt, dass das Urtheil des erkennenden Senats v. 8./22. Febr. d. Js. (die erste der oben angeführten Entscheidungen) auf einem anderen Standpunkte stehe. Hier wurde angenommen, dass der Zusatz von Saccharin zur Herstellung eines künstlichen Fruchtsaftes und dieser erst zur Herstellung von Limonaden verwendet worden sei, dass aber der künstliche Fruchtsaft als unter die Bezeichnung des § 3 einbegriffen angesehen werden müsse. — Im vorliegenden Falle aber ist die Verurtheilung, wenigstens soweit es sich um die Verwendung des (von auswärts bezogenen) Himbeersaftes handelt, anscheinend nur wegen des späteren Zusatzes zu dem bereits fertig gestellten Fruchtsaft erfolgt (!) und das geht über die Vorschrift des § 3 hinaus.

Das vorstehende Urtheil steht nun mit den angeführten beiden früheren Entscheidungen des Reichsgerichtes in keinerlei Widerspruch, es bestätigt dieselben an einer Stelle sogar; trotzdem bietet es aber den Mineralwasserfabrikanten, welche künstliche Süssstoffe aus verschiedenen Gründen zu verwenden wünschen, allen Anlass zur freudigen Beistimmung, weil es unbeabsichtigt Mittel und Wege angiebt, wie das Gesetz zu umgehen ist. Indem es bei Anwendung eines einfachen Kunstgriffes die Verwendung von künstlichen Süssstoffen nicht nur in Limonaden aus künstlichen, sondern auch in solchen aus natürlichen Fruchtsäften für erlaubt erklärt, macht es die Anwendung der Bestimmungen des Süssstoffgesetzes auf Limonaden jeder Art vollständig illusorisch. Dies beleuchtet am bezeichnendsten folgendes Cirkular, welches eine bedeutende Süssstofffabrik bald nach Bekanntwerden jenes Urtheils an ihre Kunden versandte. Dasselbe sagt:

„Wir beeilen uns, Ihnen heute mitzutheilen, dass die Frage der Zulässigkeit des Saccharins bei der Limonadenfabrikation endgültig zu Gunsten des Saccharins entschieden worden ist. In der Strafsache wegen Versüssung von Brauselimonaden mit Saccharin gegen den Limonadefabrikanten L. H. in M.-Gladbach ist derselbe nämlich laut Entscheidung des Landgerichtes I zu Düsseldorf gänzlich freigesprochen worden, und zwar gipfelt die Entscheidung in der Begründung, dass er das Saccharin in Wasser gelöst und diese Lösung dem im Mischgefäss befindlichen Wasser, also nicht den

Fruchtsäften oder Essenzen, zugesetzt und ausserdem die Anwendung durch die Etiketten mit dem Vermerk „Mit künstlichem Süssstoff versüsst“ entsprechend deklarirt hat.“

Die Frage der Zulässigkeit des Zusatzes künstlicher Süssstoffe zu Brauselimonaden dürfte somit entschieden sein: Die Mineralwasserfabrikanten haben eine Belästigung durch den § 3 des Gesetzes vom 6. Juni 1898 nicht mehr zu befürchten! —

Eine weitere sehr verbreitete Art der Verwendung künstlicher Süssstoffe ist diejenige zu „bierähnlichen“ Getränken, ein den „weinähnlichen“ Getränken analoger Begriff, den aber leider die Gesetze bisher nicht kennen, weil der Begriff „Bier“ nicht überall gesetzlich festgelegt ist. Auch hier liegen Gerichtsentscheidungen vor; eine derjenigen, welche in neuester Zeit grosses Aufsehen erregt hat, ist kürzlich in Dresden ausgesprochen worden. Der Direktor des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden, Herr Dr. Beythien, welcher in jener Sache als Sachverständiger auftrat, hatte die Güte, mir die Schilderung des Falles — wie er dieselbe für den Jahresbericht des Untersuchungsamtes ausgearbeitet hat — zur Verfügung zu stellen, und mit seiner Erlaubniss, für welche ich an dieser Stelle noch meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringe, gestatte ich mir, dieselbe in der Hauptsache mitzutheilen. Vorausschicken muss ich dabei, dass die in Folgendem geschilderten Pantschereien mehr für ausserbayerische deutsche Verhältnisse von Interesse sind, da in Bayern der Begriff „Bier“ gesetzlich genau präcisirt und festgelegt ist.

Wie aus den stenographischen Berichten des Reichstages zu ersehen ist, wiesen bei den Berathungen des Süssstoffgesetzes Abgeordnete der verschiedensten Parteien übereinstimmend darauf hin, dass seit der Entdeckung des Saccharins die kleinen und mittleren Brauereien durch die Saccharinbrauerei, die sogen. kalte Brauerei, vollständig ruinirt würden, indem sie bei „Malz, Hopfen und Hefe nicht weiter im Stande seien zu existiren, gegenüber denen, die durch einen Zusatz von Wasser und Saccharin aus 1 hl Bier 4—5 hl herstellen können“. In voller Uebereinstimmung mit der Absicht der Gesetzgeber — dass wegen der Möglichkeit, mittelst Saccharin Bier durch Verdünnen von Lagerbier mit der fünffachen Menge Wasser herzustellen, die Verwendung des Saccharins ganz verboten werden sollte — steht auch das Gutachten, welches auf Ersuchen des Berliner Polizeipräsidiums von dem Vorstande des Vereins der Brauereien von Berlin und Umgegend erstattet wurde. In demselben wurde dargelegt, dass etwa 40 Winkelbrauereien Lagerbier bis auf das fünffache verdünnen, diesem Wasserbier mit Saccharin den die Schalheit verdeckenden süssen Geschmack verleihen, es mit Zuckerkouleur auffärben etc. etc. In dem Gutachten wurde befürwortet, an Stelle der schwankenden Gerichtsentscheidungen das unbedingte Verbot von künstlichen Süssstoffen bei der Bierbereitung auszusprechen. Auch der bekannte preussische Ministerialerlass vom 18. Februar 1899 an die Regierungspräsidenten etc. nimmt Stellung in dieser Frage; er bezeichnet besonders das Verkaufen und Feilhalten solchen mittelst Saccharin gesüssten Bieres auf Grund des § 3 No. 2 des erwähnten Gesetzes als verboten und erklärt „die erfolgreiche Aufmunterung zum Saccharinzusatz und die absichtlich zu diesem Zwecke bewirkte Saccharinlieferung an Gast- und Schankwirthe für eine Anstiftung oder Beihülfe zu einem Vergehen im Sinne der bezeichneten Gesetzesbestimmung“. — Ueber die Absicht des Gesetzgebers konnte somit kein Zweifel herrschen, dementsprechend ergab sich auch der einzunehmende Standpunkt des Dresdener Untersuchungsamtes im nachstehenden Falle.

Ein gewisser M. Schüller, der bereits früher eine saccharinhaltige Zuckercouleur zur Herstellung von „Extra Doppelbier“ in den Handel brachte, und dessen Verdienste um die Bierverbesserung schon 1896 von Hefelmann gebührend gewürdigt worden waren, stellt neuerdings eine Saccharin und einige Gewürze sowie angeblich Weizenmalz enthaltende Bierkouleur her, welche er zum Preise von 2,50 M. (!) für $^1/_2$ Liter verkauft und zur Herstellung eines sogen. „Erfrischungstrankes“ nach folgendem Recepte anpreist: „Der Inhalt einer $^1/_2$ l Flasche wird nebst 3 Pfund Zucker in 79 Litern Wasser gelöst, mit 20 Liter Kulmbacher Bier und 125 g Hefe vermischt und nach 1—2 tägigem Stehen auf Flaschen gefüllt“. Die Auslagen betragen 8,85 M., der Verkaufspreis 20 M., der Verdienst mithin 11,15 M. Die Klippe des Gesetzes sucht Schüller nun damit zu umgehen, dass er seinen Händlern mittheilt, das nach seiner Vorschrift hergestellte Getränk sei kein Bier, sondern ein bierähnliches Getränk, für welches sie nur den von ihm erfundenen Namen „Süsser Weizenmalzextrakt“ verwenden dürften.

Auch das Untersuchungsamt Dresden suchte er in mehreren Briefen von der Legalität seines Produktes zu überzeugen, indem er u. A. anführte: „Wenn der Gesetzgeber es gewünscht hätte, dass das Saccharin auch für bierähnliche Getränke verboten sein sollte, so hätte er es im Gesetz mit vorgesehen. Aber er hat es freigelassen, damit sich das Publikum an diesem köstlichen, allgemein beliebten, ja selbst vom Reichsgesundheitsamt als vollständig unschädlich anerkannten Saccharin erfreue und für wenige Pfennige einen billigen Labetrunk habe“.

Dieser Auffassung konnte sich genanntes Untersuchungsamt aus den erwähnten Gründen, zu denen noch hinzukam, dass dieses Gemisch vom Publikum ganz allgemein für Weizenbier gekauft wurde, nicht anschliessen, sondern bezeichnete die Herstellung des Getränkes als strafbar im Sinne von § 3 No. 1 des erwähnten Gesetzes.

In mehreren Verhandlungen vor dem Kgl. Landgerichte drehte es sich nun in erster Linie um die Frage, ob das Getränk Bier sei. Die Ansichten der Sachverständigen gingen auseinander. Beythien, der Vertreter des Amtes, bezeichnete auf Grund der Entstehungsgeschichte des Gesetzes das Getränk als Bier im Sinne desselben, indem er darauf hinwies, dass die Gerichte vielfach die durch Vermischen von Bier mit Wasser, Zucker und Saccharin hergestellten Biere nicht als verfälscht im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes beanstandet haben; dass insbesondere die Berliner Gerichte eine Verdünnung von Bier nur dann als Verfälschung ansahen, wenn dieselbe verschwiegen wurde; dass ferner die Aeltesten der Berliner Kaufmannschaft die Zulässigkeit der beliebigen Wässerung von Weissbier befürworteten und dass endlich ein sehr stark, bis auf 2% Stammwürze, mit Wasser verdünntes Bier in Breslau unbeanstandet als Jungbier verkauft wurde.

Demgegenüber erklärte Filsinger[1]), dass er als Bier nur die durch den normalen Brauprocess, d. h. des Mälzens, Maischens, Hopfens und der Gährung, hergestellten Getränke ansehe, dass hingegen die hier vorliegende Flüssigkeit nicht Bier, sondern ein bierähnliches Getränk darstelle, für welches der Saccharinzusatz nicht verboten sei.

Dreverhoff, der zweite von der Vertheidigung aufgestellte Sachverständige, legte das Hauptgewicht auf die Gährung und gab an, das Gemisch noch als Bier anzusehen, wenn es noch einem neuen Gährprocess unterworfen worden sei.

Bei diesem Widerstreit der Meinungen liess die Strafkammer die Frage unentschieden, ob das nach Vorschrift von Schüller hergestellte Gemisch Bier sei, umsomehr als aus den im Untersuchungsamte ausgeführten Analysen hervorging, dass die in Rede stehenden „Süssen Weizenmalzextrakte“ garnicht nach dem oben angeführten Recepte des Angeklagten hergestellt worden waren.

Schüller giebt nämlich seinen Abnehmern in einem Prospekte 2 verschiedene Recepte zur Verwerthung seines süssen Weizenmalzextraktes; dieselben sind:

1. für das Gewerbe: 1 Flasche Extract, 20 l Culmbacher oder ähnliches gutes Bier, 3 Pfund Zucker, 79 l Wasser, 125 g Stückhefe. Das Ganze lässt man 1—2 Tage stehen u. s. w.

[1]) Vergl. diese Zeitschrift 1900, 3, 700.

2. für die Haushaltung: 1 Flasche Extrakt, 100 l gutes einfaches Bier oder Braunbier. 1 Stunde nach dem Mischen kann man auf Flaschen füllen.

Aus den Analysen des Untersuchungsamtes geht nun deutlich hervor, dass die 4 untersuchten, bei verschiedenen Verkäufern entnommenen verdünnten Weizenmalzextrakte nicht nach der von Schüller gegebenen Vorschrift 1 hergestellt sein konnten, denn sie enthielten doppelt so viel Asche und Eiweiss und erheblich mehr Stammwürze als das Schüller'sche Gemisch enthalten würde. Hingegen stimmten sie vollständig mit der Zusammensetzung der in Dresden gebrauten einfachen Biere überein. Sie waren nach der Schüller'schen Vorschrift 2 durch Versüssen von 100 l einfachem Bier mit 600 g saccharinhaltigem Extrakt hergestellt. Bezüglich des zahlenmässigen Belegmaterials verweise ich auf den Jahresbericht des Dresdener Untersuchungsamtes.

In dem Zusatze von Saccharin zu fertigem einfachen Bier erblickten die drei Sachverständigen nicht eine Herstellung von Bier mit Hülfe von Saccharin. Dementsprechend war No. 1 des § 3 nicht anzuziehen, die vier Angeklagten wurden deshalb auf Grund von § 3 No. 2 zu Geldstrafen verurtheilt. Der wegen Anstifung mitangeklagte Schüller wurde freigesprochen, weil die Gemische nicht nach seiner Vorschrift hergestellt worden waren. Die weitere Frage, ob die Herstellung der Gemische nach seiner Vorschrift No. 1 strafbar gewesen wäre, liess der Gerichtshof unentschieden.

Diese Frage beschäftigte am 27. April 1900 die vierte Strafkammer desselben Landgerichtes. Es handelte sich wieder um ein saccharinhaltiges Produkt, welches unter der ausdrücklichen Bezeichnung „Malzbier“ feilgeboten und verkauft worden war, allerdings auf der Flasche die Schüller'sche Etikette mit der Bezeichnung „Süsser Weizenmalzextrakt“ trug. Der Verkäufer gab an, das Getränk genau nach Vorschrift No. 1 hergestellt zu haben, nur behauptete er, offenbar in Rücksicht auf das Gutachten von Dreverhoff, das Gemisch habe keine Gährung durchgemacht.

Filsinger erklärte, das Getränk sei kein Bier. Dreverhoff entschied diesmal, da keine zweite Gährung stattgefunden habe, in demselben Sinne. Der Direktor des Untersuchungsamtes, Beythien, wurde von der Vertheidigung als Sachverständiger abgelehnt. Der zweite von der Staatsanwaltschaft geladene Sachverständige, Geheimrath Renk, erklärte, wenn das Gemisch thatsächlich, wie der Angeklagte angab, keine Gährung durchgemacht habe, würde er es ebenfalls nicht für Bier ansehen.

Dementsprechend entschied das Gericht, das Gemisch sei nicht Bier und daher unter Deklaration des Saccharingehaltes zum Verkauf zugelassen.

Die drei Sachverständigen hatten ihr Gutachten auf Grund der Aussage des Angeklagten abgegeben; eine Analyse des Produktes stand ihnen nicht zur Verfügung. Aus dieser im Untersuchungsamte ausgeführten Analyse hätte sich ohne Weiteres die Unwahrheit der Aussage des Angeklagten ergeben. Das nach Angabe des letzteren hergestellte Gemisch hätte höchstens 0,84 % Alkohol und mindestens 3,46 % Extrakt gehabt. Es enthielt aber 1,35 % Alkohol und 2,36 % Extrakt; also war über 1 % des zugesetzten Rohrzuckers vergohren. —

In derselben Gerichtsverhandlung fand noch ein anderer interessanter Fall Erledigung. Ein Dresdener Fabrikant, dem offenbar der grosse Verdienst Schüller's (pro Jahr 10 000 Flaschen à 2,50 M. — entsprechend einer Verdrängung von 8000 hl Bier aus dem Verkehr) imponirt hatte, stellte ein ähnliches Präparat her, welches er als eine mit Saccharin versüsste Zuckerkouleur bezeichnete. Der Syrup trug die Etikette:

½ Liter
Original-Extrakt
feinst gesüsst laut Reichsgesetz
vom 6. Juli 1898.

In dieser Bezeichnung konnte das Untersuchungsamt keine Deklaration des Saccharingehaltes erblicken, da das Gesetz die Verwendung von Saccharin als Verfälschung betrachtet und daher unter einem „im Sinne des Reichsgesetzes feinst gesüssten Extrakt“ offenbar ein saccharinfreier zu verstehen ist. — Trotzdem erkannte das Gericht auf Freisprechung. — —

Aus den vorstehend geschilderten Fällen ist ersichtlich, mit welcher Leichtigkeit die Bestimmungen des Saccharingesetzes umgangen werden können. Der Fachmann kann aus denselben mit Gewissheit entnehmen, dass eine gerichtliche Verurtheilung auf Grund dieses Gesetzes in Zukunft nur noch zu den grössten Seltenheiten zählen wird — wenn überhaupt nach den gemachten Erfahrungen die Verwaltungsbehörden noch Lust zeigen sollten, diesbezüglich Strafeinschreitungen zu veranlassen.

Andrerseits kann ich persönlich auf Grund meiner Erfahrungen in der Praxis mittheilen, dass der Verbrauch an künstlichen Süssstoffen sehr stark zugenommen hat. In der kleinsten Landkrämerei findet man jetzt die bekannten Tabletten, und die dadurch bewirkte Verdrängung des Zuckers aus dem Verkehr ist nicht unbedeutend. Ob diese Thatsache im Interesse der Volksernährung zu begrüssen ist, lasse ich dahingestellt. Wenn aber der Gesetzgeber durch den Erlass des Gesetzes vom 6. Juli 1898 eine Einschränkung des Verbrauchs künstlicher Süssstoffe anstrebte, so hat er jedenfalls das gerade Gegentheil erreicht.

Kornhefe als Nahrungs- und Genussmittel und deren Untersuchung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes.

Von

Fabrikdirektor **S. Rohn** in Buch bei Nürnberg.

Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

M. H.! Vor ungefähr Jahresfrist wurde die gesammte Presshefenindustrie Deutschlands, welche mit ihren 954 Hefenbrennereien etwa 21000000 kg Presshefe im Jahre erzeugt, in ihrem geschäftlichen Verkehre ausserordentlich beunruhigt, als auf Grund eines Gutachtens des kaiserlichen Gesundheitsamtes seitens der deutschen Regierungen an sämmtliche Polizeibehörden die Weisung erging, dem Verkehr mit Getreidepresshefe besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden und gegen missbräuchliche Zustände auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes vorzugehen. Veranlassung zu dieser Entscheidung der Bundesregirungen bot eine im Februar vorigen Jahres an den Reichskanzler gerichtete Eingabe des Vereines der Kornbrennereibesitzer und Presshefefabrikanten Deutschlands, welcher Verein zum grössten Theile aus Brennereibesitzern Norddeutschlands besteht. Dieser Verein bat um Erlass eines Gesetzes, wonach

1. das Vermischen der Getreidepresshefe mit anderen Substanzen verboten werde,
2. die richtige dem Rohmaterial entsprechende Benennung der Hefe im Handel eingeführt werden möge, d. i. reine Getreidepresshefe, Melassehefe, Bierhefe,
3. nur der Verkauf ungemischter Hefensorten gestattet sein solle.

Im Laufe der Jahre hatten sich im Handel mit Hefe eine Reihe von Missständen eingestellt, welche die Industrie immer mehr belasteten. Während es ursprünglich noch vor 40 Jahren nicht möglich war, die im flüssigen, milchartigen Zustande gewonnene Hefe ohne Zuhülfenahme eines Mischmittels, wozu seit Jahrzehnten das Kartoffelmehl, zum Theil auch Weizenmehl Verwendung fand, trocken zu pressen, ist dies seit dieser Zeit vollkommen gelungen, einerseits durch Herstellung genügend dichter und widerstandsfähiger Baumwollgewebe, welche einen Druck von 6—7 Atmosphären auszuhalten im Stande sind, anderseits durch die Konstruktion von Filterpressen und deren stetig fortschreitende Verbesserung. Während also vordem nur gemischte Hefe in Handel kommen konnte, ist diese Beimischung von Kartoffelmehl heutzutage keineswegs mehr durch die Fabrikation begründet und wird die Vermischung von Hefe mit Kartoffelmehl nur mehr zur Herstellung billigerer Hefesorten angewendet. Eine Fälschung, bezw. eine beabsichtigte Fälschung konnte bislang aus dieser Herstellungsweise nicht abgeleitet werden, da dieser vieljährige Gebrauch des Vermischens allen Händlern und Bäckern genau bekannt war und dieselben wussten, dass nur gemischte Waare für billigeres Geld zu erhalten war. Wenn man aber trotzdem das Beibehalten des Vermischens der Hefe mit Kartoffelmehl als einen Missstand bezeichnen will, so ging und geht dieser doch immer nur zu Lasten der Industrie selbst und ausschliesslich zum Vortheile der Konsumenten. Die Praxis hat gelehrt, dass der Verbrauch von reiner Getreidepresshefe sehr schnell zugenommen hat. Während noch vor 10 Jahren besonders in Süddeutschland etwa 70 % der gesammten erzeugten Presshefe in mit Kartoffelmehl gemischter Hefe bestand, werden heute nur mehr höchstens 40 % in gemischter Waare abgegeben. Hierzu kommt, dass die Preise für garantirt reine Getreidehefe seit mehreren Jahren um die Hälfte niedriger sind, als sie noch vor 10 Jahren für gemischte Hefe waren. Während also der Missstand des Zumischens von Kartoffelmehl nur die Industrie selbst traf, zeitigte der unlautere Wettbewerb noch andere Uebelstände, worunter nicht nur die Konkurrenz, sondern in ausgedehntem Maasse die Käufer zu leiden hatten. Es wurde Melassehefe als Getreidehefe, oder eine Mischung beider als reine Getreidepresshefe verkauft. Der ärgste Uebelstand aber, dessen sich die unlautere Konkurrenz vermaass, war das Vermischen mit gereinigter Bierhefe, welches Gemenge gleichfalls unter dem Namen Getreidepresshefe in den Handel gebracht wurde.

Insbesondere gegen diese Missbräuche richtete sich die Eingangs erwähnte Eingabe des Vereins der Kornbrenner und Presshefenfabrikanten Deutschlands, worauf diesem vom Reichsamte des Innern der folgende Bescheid am 7. August v. J. gegeben wurde:

„Das Kaiserliche Gesundheitsamt hat schon im Jahre 1897 anlässlich einer ähnlichen Eingabe des genannten Vereines die Nothwendigkeit ausserordentlicher Maassnahmen verneint und noch neuerdings diesen Standpunkt festgehalten. Auch der Reichskanzler vermag ein Bedürfniss zu einer Sondergesetzgebung auf dem in Frage stehenden Gebiete zunächst noch nicht anzuerkennen, ist vielmehr der Meinung, dass

zu versuchen sei, mit den durch das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 gebotenen Handhaben den Verfälschungen der Presshefe und dem Handel mit verfälschter Hefe entgegenzutreten. In Folge dessen hat der Reichskanzler den Bundesregierungen und dem kaiserlichen Statthalter in Elsass-Lothringen anheimgestellt, der Fabrikation und dem Vertriebe von Getreidepresshefe besondere Aufmerksamkeit durch die Polizeibehörden zuwenden zu lassen."

Dieser Bescheid des Reichskanzlers, welcher zunächst nur versuchsweise die Hefe als Nahrungs- und Genussmittel behandelt wissen wollte, sowie die dementsprechenden Verfügungen der Bundesregierungen an die Polizeibehörden gaben nun Veranlassung, dass in ganz sonderbarer Weise gegen Fabrikanten und Händler vorgegangen wurde. Die damit befassten Aemter verfügten nach eigenem Ermessen, ohne von den vorgesetzten Landesbehörden eine Belehrung zu verlangen, und ausserdem ganz verschieden. In einem Falle wurde zwei Hefefabrikanten kurzweg verboten, gestärkte Hefe in einem gewissen Bezirke zu verkaufen, während andere Fabriken, die in die gleichen Bezirke ebenfalls gemischte Hefe lieferten, unbehelligt blieben. In einem anderen Falle wurde von dem Amte der Hefenfabrikant dem Staatsanwalte wegen Vergehens gegen das Nahrungsmittelgesetz zur Bestrafung angezeigt und von der Gendarmerie in dessen Geschäft Nachsuche gehalten. In einem anderen Bezirke gestattete man den Verkauf von gemischter Hefe unter gewissen Voraussetzungen, in einem andern dagegen verbot man denselben kurzer Hand. Dieses Vorgehen der Polizeibehörden, besonders in Süddeutschland, führte zu einer nie dagewesenen Belästigung des Gewerbes, so dass die 13 süddeutschen Hefenfabriken auf einer Versammlung im December v. J. beschlossen, die Umschläge der gemischten Hefensorten mit dem Aufdruck „Mit Kartoffelmehlzusatz" zu versehen und die gesammte Kundschaft dahin zu benachrichtigen, dass vermischte Hefe nur unter einer auf den Zusatz hinweisenden Bezeichnung weiter verkauft werden dürfe; gleichzeitig wurde der gesammten Kundschaft empfohlen, um sie vor allen Behelligungen zu schützen, nur reine ungemischte Waare zu beziehen.

Für Süddeutschland war damit den verschiedenen Beurtheilungen der Polizeibehörden ein Riegel vorgeschoben; in Norddeutschland dagegen brachte jeder Tag für Fabrikanten und Händler neue Anklagen. Charakteristisch hierbei ist, dass man im Süden wie im Norden den eigentlichen Kern des Vereinsantrages bezw. des auf solchen hin erfolgten Erlasses des Reichskanzlers nicht in der beabsichtigten Richtung auffasste; das Wesen des Erlasses war in erster und wichtigster Linie hin ein Vermischen und Verfälschen mit Bierhefe zu verhindern; erst in zweiter Linie sollte der Gebrauch des Kartoffelmehles in richtige Bahnen gelenkt werden. Es wurde jedoch überall gerade dieser Gebrauch des Kartoffelmehles als eine Verfälschung im Sinne des Nahrungs- und Genussmittelgesetzes ins erste Treffen geführt und erfolgte, je nach Anschauung der verschiedenen Gerichte, ob Hefe ein Nahrungs- und Genussmittel ist oder nicht, Bestrafung bezw. Freisprechung.

Allen diesen Unklarheiten und verschiedenen Anschauungen machte schliesslich das Reichsgericht ein Ende, indem es am 14. Juni d. J. die Hefe als Nahrungs- und Genussmittel erklärte und dieses wie folgt begründete:

„Wenn auch die Hefe beim Backen des Brotes vollständig verschwindet, so kann auch ein solcher Stoff, der bestimmt ist, ein Produkt zu schaffen, das als Mittel zur Nahrung dient, als Nahrungsmittel angesehen werden. Der Umstand, dass das Nahrungsmittel „Brot“ erst dadurch zu einem Nahrungsmittel wird, dass es in Verbindung gebracht wurde mit der Hefe, genügt für die Annahme, dass letztere selbst dann als Nahrungsmittel betrachtet werden muss, wenn in dem Augenblicke, wo das Brot dem Körper zugeführt wird, infolge des chemischen Processes die Hefe aus dem Brote geschieden war.“

Diese endliche Entscheidung des Reichsgerichts brachte zugleich auch die allseits gewünschte Klarheit, indem Seitens der Bundesregierungen an die Polizeibehörden die Weisung erging, dass „beim Vertrieb von Hefe Kornhefe nicht mit Kartoffelmehl oder Bierhefe vermischt und als reine Hefe feilgehalten werden dürfe“.

Nachdem ich somit die geschichtliche Entwickelung der Fixirung der Presshefe als Nahrungsmittel gekennzeichnet habe, komme ich hiermit zum zweiten Theil meines Vortrages:

Die Untersuchung der Hefe im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes.

Es bietet sich hier dem Chemiker noch ein sehr weites, lohnendes Forschungsgebiet, um den hierzu berufenen Behörden einfache und verlässliche Untersuchungsmethoden an die Hand zu geben und damit jenen die Kontrolle dieses neuesten Nahrungsmittels zu erleichtern.

Die Untersuchung beschränkt sich laut dem Wortlaute des Erlasses auf den Nachweis von Kartoffelmehl und Bierhefe.

Was die Bestimmung des Kartoffelmehlzusatzes betrifft, so leistet uns, so lange es sich überhaupt nur darum handelt, ob ein derartiger Zusatz erfolgte oder nicht, das Mikroskop vorzügliche Dienste. Der geübte Fachmann kann durch die Geschmacksprobe schon feststellen, ob er reine oder mit Kartoffelmehl gemischte Hefe vor sich hat. Für den Nachweis von Spuren von Kartoffelmehl bis zu höchstens 1% kommt ausschliesslich das Mikroskop in Betracht, während für den Nachweis grösserer Mengen schon die Färbung der wässerigen Lösung des Gemisches mit Jod ein einfaches Mittel bietet. Hierbei will ich, da ich seit 15 Jahren der Presshefen-Industrie angehöre, als Fachmann gleich erklärend bemerken, dass selbst der Nachweis von Spuren von Kartoffelmehl bis zu 1 ja sogar 2% in gepresster Hefe keineswegs auf eine beabsichtigte Verfälschung hindeuten könnte. Wenn man die Einrichtungen, welche zum Hefepressen dienen, berücksichtigt, und wenn man bedenkt, dass zumeist in den kleinen und selbst mittleren Hefebrennereien auf denselben Einrichtungen abwechselnd reine oder gemischte Hefe gepresst wird, so kann es trotz aller Vorsicht und zwischenzeitiger Entleerung bezw. Reinigung der verschiedenen Ge-

fässe und Rohrleitungen sammt Pumpen vorkommen, dass in der oft komplicirten Rohrleitung geringe Mengen von gemischter Hefe zurückbleiben, welche dann bei Pressung reiner Hefe mit in diese übergehen. Es kann aber auch sonst keine beabsichtigte Fälschung vorliegen, weil selbst mit „beabsichtigten Zusätzen von 1—2%" weder der Fabrikant sich dadurch einen Vermögensvortheil in Anbetracht des ausserordentlich geringen Zusatzes und des geringen Preisunterschiedes zwischen Hefe und Kartoffelmehl verschaffen kann, noch weil Hefe mit diesen sehr geringen Zusätzen in nichts in ihrer Wirkung der reinen Hefe nachsteht. Erst mit dem Zusatz von 2 und mehr Procent wäre eine beabsichtigte Verfälschung festzustellen, wenngleich man erst von 5% Zusatz an von einem Vermögensvortheil zu Gunsten des Fabrikanten eigentlich sprechen könnte. Hiermit komme ich aber auf das Gebiet der quantitativen Feststellung des Kartoffelmehlzusatzes im Hefegemisch und muss feststellen, dass hierfür bislang überhaupt keine Methode vorhanden ist. Die mikroskopische Zählung ist einerseits bei der Ungleichheit der Grösse von Stärkekörnern und Hefezellen, andererseits bei der Ungleichartigkeit des Hefengemisches als solchen ganz und gar unzuverlässig. Ebenso unannehmbar wäre die Schlämmmethode. Unter Umständen käme ein vergleichendes Färbverfahren in Betracht, wie es mir einmal von einem unserer Mitglieder, dem hochverehrten Herrn Prof. Dr. Prior, nahe gelegt wurde. Derselbe gedachte in gleichen Mengen Wassers verschiedene Mischungen von Hefe und Kartoffelmehl nach genauen Gewichtsprocenten herzustellen, mit Jod zu färben und nach der Farbenstärke den Procentsatz Kartoffelmehl in der zu untersuchenden Mischung festzustellen. Als ein weiteres Verfahren käme schliesslich noch in Betracht die Ueberführung des Stärkemehles in Zucker und dessen quantitative Bestimmung. Doch ist dies alles vorerst Zukunftsmusik, und stelle ich nochmals fest, dass wir z. Zt. kein Verfahren besitzen, welches uns gestatten würde, den Kartoffelmehlzusatz zu gemischter Hefe in quantitativer Beziehung genau festzustellen.

Was nun die Untersuchung der Getreidepresshefe auf Zusatz von Bierhefe anbelangt, so stossen wir hierbei vorerst noch auf weit grössere Schwierigkeiten, als bei der Bestimmung des Kartoffelmehles. Schon die qualitative Bestimmung ist nicht immer einwandfrei. Wie bereits früher erwähnt, kann der geübte Fachmann durch den Geschmack, und wie ich jetzt gleich noch hinzufügen will, auch durch das äussere Aussehen reine Getreidepresshefe von reiner Bierpresshefe unterscheiden. Reine Getreidepresshefe schmeckt rein säuerlich, Bierhefe dagegen je nach dem Grade ihrer vorhergegangenen Reinigung mehr oder weniger bittersäuerlich. Reine Getreidehefe zeigt auf der glattgestrichenen Fläche eine homogene Farbe, während Bierpresshefe eine Unzahl kleiner schwarzer Pünktchen, welche zumeist aus Hopfenharz bestehen, erkennen lässt. Mischungen von Getreide- und Bierhefe sind selbst für den sehr geübten Fachmann weder durch Geschmack noch durch Ansehen genau festzustellen oder zu erkennen, sobald sich weniger als 25—30% Bierhefe in der Mischung be-

findet. Die mikroskopische Untersuchung versagt in diesem Falle vollständig. Im mikroskopischen Bilde lässt die Bierhefe sowohl wie die Getreidehefe die verschiedenen Formen, Merkmale und Grössenverhältnisse der Zellen erkennen. Getreidehefen untereinander variiren schon in ihrem mikroskopischen Bilde ganz bedeutend, je nach der Art des Verfahrens, nach welchem diese Hefen hergestellt sind, so dass es gänzlich ausgeschlossen ist, mittelst des Mikroskopes eine Beimischung von Bierhefe mit Sicherheit festzustellen.

Als einzige analytische Bestimmungsweise steht uns das Verfahren von Bau zur Verfügung. Dieses Verfahren beruht auf der vollständigen Vergährung der Raffinose durch Bierhefe, während bei Gegenwart von obergährigen Hefen die Raffinose in Lävulose und Melibiose abgespalten wird.

$$\underset{\text{Raffinose}}{C_{18}H_{32}O_{16}} + H_2O = \underset{\text{Melibiose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Die Lävulose vergährt, während die Melibiose durch Fehling'sche Lösung nachgewiesen werden kann.

Dieses Verfahren ist für die qualitative Untersuchung dort zulässig, wo es sich um eine Unterscheidung von reiner Getreidepresshefe gegenüber Bierhefe oder um die Bestimmung von sehr starken, 20—30%-igen Beimischungen von Bierhefe zu Getreidepresshefe handelt. Betragen die Zusätze zur Getreidepresshefe nur 5—10%, so sind die Untersuchungsergebnisse nur mit äusserster Vorsicht aufzunehmen und nur dann zu verwerthen, wenn Vergleichsversuche mit bestimmten Mischungsverhältnissen vorgenommen werden. Wie viele Andere vor mir, so habe auch ich in einer Reihe von Versuchen festgestellt, dass selbst reine Getreidepresshefe die Raffinose vollständig, wenn auch nur allmählich, zu vergähren in der Lage ist, und habe ich die unmaassgebliche Anschauung, dass sich diesbezüglich die verschiedenen Getreidehefen, je nach dem Verfahren, nach welchem sie hergestellt sind, ganz verschieden zu Raffinose verhalten werden.

Wenn sonach die qualitative Untersuchung auf Bierhefe nach dem Verfahren von Bau keinen Anspruch auf absolute Verlässlichkeit machen kann, umsoweniger ist dies für die quantitative Bestimmung möglich, insbesondere, wenn es sich um den Nachweis von geringen, einige Procente betragenden Zusätzen handelt. Wenn von quantitativer Bestimmung von Bierhefe in Mischhefe nach dem Bau'schen Verfahren überhaupt gesprochen werden kann, so könnte immer nur unter der Voraussetzung von angestellten Vergleichs- bezw. Kontrollanalysen der Procentgehalt höchstens von fünf zu fünf Procent bestimmt werden; das Verfahren kann stets nur relative, niemals aber absolute Werthe ergeben.

In der Praxis der Nahrungsmittelkontrolle dürfte jedoch nur äusserst selten der Fall eintreten, den Grad der Beimischung von Bierhefe zur Mischhefe feststellen zu müssen.

Für den qualitativen Nachweis wird daher das Bau'sche Verfahren immerhin den betreffenden Untersuchungsorganen vorerst gute Dienste leisten,

insbesondere, wenn vergleichende Untersuchungen mit reiner Getreidepresshefe nebenher vorgenommen werden.

Hiermit habe ich die Untersuchungen der Getreidehefe besprochen, soweit dieselben durch den Regierungserlass bedingt sind. Hiervon unberührt blieb die Prüfung auf Melassehefezusätze und auf die Gährkraft der Hefe überhaupt, und sehe ich mich daher veranlasst, zum Schlusse meiner Ausführungen auch betreffs dieser beiden Feststellungen noch einige Erklärungen abzugeben.

Vom objektiven Standpunkte aus betrachtet, müsste im Sinne des Nahrungs- und Genussmittelgesetztes von Amtswegen auch eine Prüfung auf Melassehefe-Zusätze vorgenommen werden, da Melassehefe keine Kornhefe und sonach auch mit dieser ohne besondere Kenntlichmachung des Zusatzes nicht vermischt werden darf. Eine Untersuchungsmethode hierfür giebt es jedoch nicht und selbst dem Fachmann gelingt es nicht, mit Sicherheit selbst reine Melassehefe von Kornhefe zu unterscheiden. Abgesehen von den besonderen Schwierigkeiten hierfür eine verlässliche Methode zu schaffen, würde dieselbe doch niemals nennenswerthe Uebelstände aufdecken helfen. Diejenigen Betriebe, welche Melasse auf Hefe verarbeiten, sind ganz vereinzelt. Dieser Art von Verfälschungen im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes wäre viel richtiger auf indirektem Wege durch behördliche Ueberwachung dieser Einzelbetriebe in der Richtung zu steuern, dass diese Fabriken ihre Produkte nur unter der dem Rohmaterial entsprechenden Bezeichnung verschleissen können.

Was schliesslich die Prüfung der Gähr- bezw. Triebkraft der Kornhefe betrifft, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass dieselbe kaum jemals vom Standpunkte der Nahrungsmittelkontrolle gefordert werden wird. Ich hebe dies zunächst hervor, weil mir aus Zeitschriften Fälle erinnerlich sind, wonach, noch vor dem Urtheile des Reichsgerichtes, Hefen wegen „zu geringer Gährkraft“ beanstandet worden sind und den betreffenden Verkäufern im Wiederholungsfalle Strafandrohungen ertheilt wurden. Für den ersten Augenblick dürfte in dieser Beziehung ein Einschreiten der Nahrungsmittelkontrolle berechtigt erscheinen. Bei näherer Betrachtung jedoch ergiebt sich, dass diese die Hefe charakterisirende Eigenschaft der Gährkraft, wenn nicht eine Verfälschung durch Kartoffelmehlzusatz erfolgt, in keiner Weise weder vom Fabrikanten noch Händler verändert werden kann. Jede Hefe, sei es Bierhefe, Melassehefe, Kornhefe, jede nach verschiedenen Verfahrungsarten hergestellte Kornhefe hat ihre besondere Gährkraft, welche ausserdem noch durch Qualität und je nach den verhältnissmässigen Quantitäten der verwendeten Rohmaterialien variirt. Jede Fabrik hat ihre der Gährkraft nach genau gekennzeichnete Hefesorte, ihre besondere „Marke“, die bei der Bereitung des Gebäckes eine bestimmte Behandlung erfordert, die jedoch auch je nach den Fabrikationsumständen in diesen ihren Erscheinungen ab und zu Unterschiede aufweist. Kein Fabrikant, umsoweniger ein Händler, hat es in der Hand, eine Hefe von konstanter Gährkraft zu erzeugen. Zu all dem kommt, dass es einen Normalwerth für den Ausdruck Gährkraft überhaupt nicht giebt. Wir besitzen eine

grosse Reihe von Gähr- bezw. Triebkraftbestimmungsmethoden. Die bekanntesten sind die von Hayduck und Meissl; jede Fabrik hat ihre besondere Art der Untersuchung, doch liefern alle diese Verfahren nur relative Ergebnisse, und man kann somit wohl von grösserer oder geringerer Gährkraft der Hefe eines Betriebes, jedoch niemals von grösserer oder geringerer Gährkraft der Hefe überhaupt sprechen. Es hat sich auch in der Praxis wiederholt der Fall ereignet, dass eine Hefe eines und desselben Betriebes trotz ihrer verhältnissmässig höheren Gährkraft dennoch von der Bäckerkundschaft nicht bevorzugt wurde, weil ihr die eine oder andere Eigenschaft im Verhalten im Backofen mangelte. Aus diesen praktischen Erwägungen heraus sollten daher amtliche Feststellungen der Gährkraft der Hefe insofern unterbleiben, als daraus Schlüsse auf etwaige Benachtheiligung der Käufer gezogen würden.

Ich schliesse meine Ausführungen in der Erwartung, dass die Zukunft in ihrem Fortschritt uns sichere Beurtheilungsverfahren für Kornhefe, dieses neueste Nahrungsmittel, bringen wird.

Referate.

Mikroskopische und bakteriologische Untersuchungsmethoden.

C. F. Betting: Ueber die neuen Bogen-Mikrotome. — Zeitschr. angew. Mikrosk. 1900, **6**, 1—6.

Verf. beschreibt ein von ihm konstruirtes neues Mikrotom, das nach mehreren Richtungen hin wesentliche Verbesserungen zeigt. Einmal bewegt sich das Messer tangential, dann aber sind noch mehrere Neuerungen angebracht, die andere Mikrotome nicht besitzen. Das Messer ist nämlich in einen besonderen Rahmen eingespannt, wodurch erreicht wird, dass es sich mit der Schneide nach oben und unten bewegen lässt, ohne die Stellung sonst zu ändern. Ferner wird das Objekt durch einen Halter getragen, der in einem Kugellager ruht. Endlich ist der ganze Objekthalter an zwei Hebeln aufgehängt, die sich leicht heben und senken lassen. Dadurch ist eine sehr schnelle und genaue Einstellung möglich, die dann noch durch die Mikrometerscheibe korrigirt wird. *G. Lindau.*

R. Pfeiffer: Ein neues Präparir-Mikroskop. — Centralbl. Bakteriol. I. Abth. 1900, **27**, 535—537.

Die bisherigen Präparir-Mikroskope leiden an dem Uebelstand, dass ihre Linsen zu schwach sind, während beim zusammengesetzten Mikroskop der Abstand des Objektivs gering ist und das Bild umgekehrt wird, wodurch die Schwierigkeit der Präparation sehr erhöht wird. Die Aufgabe war daher, ein Präparir-Mikroskop zu konstruiren, das 40—60fache Vergrösserung gestattet, weite Objektdistanz hat und damit grosses Gesichtsfeld vereinigt.

Das Problem wurde dadurch gelöst, dass das Bild eines zusammengesetzten Mikroskopes durch Prismen aufgerichtet wird. Das neue Instrument ist sehr handlich und wird von der Firma Leitz in Wetzlar in vorzüglicher Weise angefertigt. *G. Lindau.*

P. Mayer: Ein einfacher Objektschieber. — Zeitschr. wissensch. Mikrosk. 1900, **17**, 7—9.

Um Dauerpräparate auf geneigtem Objekttisch bequem und erschöpfend untersuchen zu können, hat sich Mayer einen einfachen Apparat konstruirt. Eine kleine Metallplatte wird so zugeschnitten, dass sie ein Rechteck bildet, an dem auf einer Längsseite ein schmaler Streifen angesetzt erscheint, der auf beiden Seiten über die längste Rechteckseite vorsteht. Dieser schmale Streifen wird in der Längsachse rechtwinkelig nach oben gebogen. In der Mitte des emporragenden Streifens wird ein Ausschnitt gemacht, der bis zur Ebene der Platte reicht, ebenso wird an dem Rechteck auf der hinteren Längsseite in der Mitte ein Kreisbogen ausgeschnitten. Die Grösse der Längsseite des Rechteckes wird nun so gewählt, dass es genau der Entfernung der beiden Klemmschrauben des Objekttisches entspricht. Die Breitseite richtet sich nach der Breite des Objekttisches. Man klemmt nun die Platte zwischen die Klemmschrauben ein und legt vor den emporstehenden Streifen das Präparat. Dann kann man den ganzen Apparat zwischen den Klemmen etwas heben und bekommt dadurch eine andere Niveaulinie des Präparates, die nun durch Schieben abgesucht wird. Ein weiteres Heben gestattet das Absuchen einer zweiten Niveaulinie u. s. f. *G. Lindau.*

O. Richter: Ein neues Macerationsmittel für Pflanzengewebe. — Oesterr. botan. Zeitschr. 1900, **50**, 5—11.

Mangin verwendete zuerst zur Macerirung von dünnen Schnitten 10%-ige Ammoniaklösung. Verf. fand, dass koncentrirtes Ammoniak noch besser wirkt, und zwar wandte er es in kochendem Zustande, bei 40° und bei Zimmertemperatur an. Er dehnte seine Untersuchungen über eine grosse Zahl von Pflanzen aus und fand, dass nicht bloss die Zellen leicht und gut von einander getrennt werden, sondern dass auch die Inhaltsstoffe der Zellen, die bei anderen Mitteln sich sehr verändern, unbeschädigt bleiben. Die kochende Lösung bewirkt die Maceration ungefähr in 1—30 Minuten, die 40° warme Lösung in 8 Stunden bis 4 Tagen und die bei Zimmerwärme in 2 bis 15 Tagen. *G. Lindau.*

J. Katz: Ein eigenthümlicher Fall von Bewegung mikroskopisch kleiner Objekte, hervorgerufen durch Diffusionserscheinungen. — Zeitschr. wissensch. Mikrosk. 1900, **16**, 431—433.

Verf. beobachtete an einem Sputumpräparat von Tuberkelbacillen, das nach allen Regeln der Kunst angefertigt war, plötzlich nach Verschluss mit Canadabalsam Bewegungen der Bacillen. Da jede Lebensäusserung der Bacillen ausgeschlossen war, so konnten nur Diffusionserscheinungen die Ursache bilden. Das Sputum enthielt noch Xylol, als es mit Canadabalsam verschlossen wurde. Es diffundirten nun Xylol in den Canadabalsam und das Chloroform des Canadabalsams in das Xylol. Dadurch entstehen die Wirbelbewegungen, welche die Bakterien erfassten und Bewegungen der Bakterien vortäuschten. *G. Lindau.*

L. Lutz: Mikrochemisches Reagens auf Gerbstoff. — Pharm. Rundsch. 1900, 106; Pharm. Centralh. 1900, **41**, 398.

Verf. giebt an, dass ammoniakalisches Kupfersulfat das beste Reagens auf Gerbstoff sei. Man stellt das Reagens folgendermaassen dar: 2 g Kupfersulfat werden in destillirtem Wasser gelöst und es wird dann so viel Ammoniak zugesetzt, dass der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst. Darauf wird das Ganze auf 100 ccm mit destillirtem Wasser aufgefüllt.

In dieses Reagens legt man das zu untersuchende Objekt 3—4 Stunden lang und spült dann mit Wasser den Ueberschuss des Kupfersulfates ab. Die gerbstoffhaltigen Zellen erscheinen dann unter dem Mikroskop braun bis schwarz gefärbt. *G. Lindau.*

R. J. Petri: Neue, verbesserte Gelatineschälchen (verbesserte Petri-Schälchen). — Centralbl. Bakteriol. I. Abth. 1900, **28**, 79—82.

Die bisher gefertigten Petri-Schälchen waren aus weissem Glase, und die Seitenwandung setzte sich senkrecht an den Boden an. Seit der Erkenntniss, dass die Bakterien ebensogut in gelbem Licht wie im Dunkeln wachsen, war eine Modifikation der Schälchen angebracht. Petri schlägt folgende zwei Abänderungen vor:

Bei der ersten bleibt die innere Schale wie früher. Die Deckelschale ist aber aus gelbbraunem Glase. Die Seitenwandung bildet mit dem Boden einen Winkel von etwa 115°. Auf der äusseren Seite der Bodenplatte ist ein Randwulst angebracht, wodurch die Schälchen, wenn sie auf einander gesetzt werden, nicht abgleiten.

Die zweite Modifikation hat eine untere weisse Schale, deren Rand schräg nach aussen einen Winkel von ungefähr 115° mit der Bodenplatte bildet. Die obere gelbbraune Schale besitzt eine ebenso schräg abstehende Seitenwandung. Nun ist aber die Bodenplatte so eingebogen, dass innen am Rande eine Ringnuthe entsteht, in die die untere Schale gut hineinpasst. Gleichzeitig wird durch das Eindrücken der Bodenplatte wieder das Feststehen der Schälchen verbürgt und das Abgleiten unmöglich gemacht.

Man setzt einen Stoss solcher Schälchen auf eine gelbbraune Platte, die eine Ringleiste besitzt, welche grade in den freien Raum zwischen den beiden in einander greifenden Schalendeckeln passt. Dadurch werden dann die Bakterien von allen Seiten durch gelbbraune Glaswände umgeben. *G. Lindau.*

P. Glaessner: Ueber die Verwendbarkeit einiger neuer Eiweisspräparate zu Kulturzwecken. — Centralbl. Bakteriol. I. Abth. 1900, **27**, 724—732.

Zur Verwendung kamen bei der Kultur pathogener Bakterien die Somatose, Nutrose und Nährstoff Heyden. Die Nährlösungen wurden folgendermaassen hergestellt:

Die 0,25 bezw. 1%-igen Nährlösungen wurden nach Zusatz von 0,1% Fleischextrakt neutralisirt und eine geringe Menge Alkali bis zur ganz schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Auf die nähere Versuchsanstellung soll hier nicht Rücksicht genommen werden, als Resultat ergab sich, dass alle 3 Stoffe dem Pepton etwas nachstehen.

Nur für den Diphtheriebacillus zeigte sich der Nährstoff Heyden als sehr brauchbar. Zur Herstellung dieses Nährbodens giebt Verf. folgende Vorschrift: 1 g Nährstoff Heyden wird mit wenig Wasser verrührt, dann werden $^1/_2$ g Kochsalz, 0,1 g Fleischextrakt, $1^1/_2$ g Agar und 100 ccm Wasser hinzugesetzt und aufgekocht. Nach Filtrirung im Dampf wird die Flüssigkeit in Reagensgläsern schräg erstarren gelassen, was etwa 16—18 Stunden dauert. *G. Lindau.*

L. Heydenreich: Einige Neuerungen in der bakteriologischen Technik. — Zeitschr. wissensch. Mikrosk. 1899, **16**, 145—179.

Die mit 24 Holzschnitten geschmückte Arbeit berichtet über eine Anzahl von wichtigen Apparaten zur bakteriologischen Untersuchung. Da die Beschreibung der komplicirten Apparate zu weit führen würde, soll hier nur kurz über den Zweck derselben berichtet werden.

Eine Bürette mit selbstthätiger Nulleinstellung und Rückfluss des Restes der Titerflüssigkeit in die Standflasche ist bei intensivem Arbeiten ein bequemer Apparat, der namentlich durch die selbstthätige Nulleinstellung viel Zeit erspart.

Die Kolben zum Aufbewahren von feuchten Nährböden bieten durch den Verschluss etwas Neues. Watte wird ganz vermieden und nur ein Gummipfropfen aufgesetzt, der ein Glasrohr trägt, das in der von van Hest angegebenen Weise 16-mal hin und her gebogen ist.

Zur Aufbewahrung von sterilem Wasser hat Verf. einen Cylinder konstruirt, der unten einen Ausflusshahn und oben einen Pfropfen mit van Hest'schem Verschluss besitzt. Der ganze Apparat wird nach Füllung mit Wasser in einen Papin'schen Topf gestellt und sterilisirt.

Um Wasserproben aus beliebiger Tiefe für die bakteriologische Untersuchung zu entnehmen, wurde der Apparat von Pleteneff und Ssesesneff wesentlich verbessert. Er funktionirt zur vollen Zufriedenheit.

Zum Transport der bakteriologischen Wasserproben wurde ein Gefäss konstruirt, das durch Eis abgekühlt wird. Die Flaschen stehen in besonderen heraushebbaren Abtheilungen in Metallhülsen und können deshalb nicht zerbrechen.

Um Wasserproben behufs der Untersuchungen genau verdünnen zu können, ist eine Bürette konstruirt worden, die bei Leybold's Nachfolger in Köln zu haben ist.

Endlich wird noch ein Trichter beschrieben, der die bequeme Entnahme von Bodensätzen aus dem Wasser zum Zweck der mikroskopischen Untersuchung gestattet. Auch dieser Apparat ist recht praktisch. *G. Lindau.*

K. Nakanishi: Vorläufige Mittheilung über eine neue Färbungsmethode zur Darstellung des feineren Baues der Bakterien. — Münch. med. Wochenschr. 1900, **47**, 187; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 59.

Die Präparate werden in Flüssigkeit auf Deckgläschen vertheilt und diese dann auf Objektträger gelegt, die mit warm gesättigter wässeriger Methylenblaulösung gleichmässig gefärbt und getrocknet wurden. Der Vortheil der Methode besteht darin, dass die Organismen sich gleichmässiger färben als im fixirten Präparat. Verf. verspricht ausführliche Mittheilungen über seine Resultate. *G. Lindau.*

A. Hinterberger: Eine Modifikation des Geisselfärbungsverfahrens nach van Ermengem. — Centralbl. Bakteriol. I. Abth. 1900, **27**, 597—605.

Bekanntlich besteht das van Ermengem'sche Färbeverfahren darin, dass durch Behandeln der Präparate mit Silbernitrat, Tannin- und Gerbsäurelösung und wieder mit Silbernitrat ein Silberniederschlag in den Geisseln erzeugt wird. Ein grosser Uebelstand dieses Verfahrens ist, dass sich häufig auf dem Deckgläschen Niederschläge bilden, die die Beobachtung stören.

Verf. schlägt deshalb das nachfolgende Verfahren ein: Auf das absolut reine Deckglas, das während des ganzen Processes nicht mit dem Finger berührt werden darf, wird eine Emulsion des Präparates aufgestrichen. Darauf lässt man lufttrocken werden und fixirt bei 100—110° einige Minuten im Thermostaten. Dann wird die Beize von van Ermengem aufgeträufelt und 30 Minuten zur Einwirkung darauf belassen. Nach Abspülen in Wasser wird das Gläschen mit 95 %-igem Alkohol gewasc[illegible]en und mit destillirtem Wasser übergossen. Darauf wird eine 1%-ige Lösung von Sil[illegible]rnitrat in absolutem Alkohol aufgeträufelt. Diese Lösung lässt man ablaufen und sp[illegible]ilt nach mit 2 Lösungen, deren eine aus einer 7 ‰-igen wässerigen Kochsalzlösung und de[illegible]n andere aus einer 30 %-igen Ammoniaklösung besteht. Dann wird wieder in 95 %-i[illegible]m Alkohol und Wasser abgespült. Man träufelt dann Gallussäurelösung auf das Deckg[illegible]s

lässt ablaufen und taucht das Gläschen in eine 0,25 %-ige Lösung von Silbernitrat in gleichen Theilen Wasser und 95 %-igem Alkohol so oft ein und aus, bis die Lösung trüb schwärzlich wird und die Emulsion auf dem Deckglase als brauner Flecken sichtbar wird. Man mustert nun das Präparat, ob die Färbung genügend ist. Wenn das nicht der Fall ist, wiederholt man die Behandlung. Eine Verstärkung der Wirkung lässt sich durch ein Goldbad erzielen. Die Präparate, die Verf. abbildet, lassen die Geisseln schön hervortreten. Als unerlässliche Vorbedingungen für die geschilderte Färbung sind eine gute Glaspincette und reine Deckgläser zu betrachten. Verf. beschreibt eine neue derartige Pincette. Zum Reinigen der Deckgläser schlägt er folgendes Verfahren ein:

Man stellt sich eine 6 %-ige Lösung von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu gleichen Theilen in destillirtem Wasser her und kocht. In die kochende Flüssigkeit wirft man die Deckgläser (20—30) einzeln hinein. Sobald die Lösung sich bräunt oder grün wird, giesst man ab und giebt neue Lösung hinein, bis keine Veränderung mehr eintritt. Man wäscht dann die Lösung so lange aus, bis auf Durchsicht gegen eine weisse Fläche kein Gelb mehr an den Deckglasrändern zu sehen ist. Dann wird mit 95 %-igem Alkohol, mit Aetheralkohol gespült und endlich absoluter Alkohol aufgegossen, in dem die Gläschen bis zum Gebrauch bleiben. *G. Lindau.*

H. Zikes: Ueber das Ausschleudern von Mikroorganismen unter Zuhülfenahme von Fällungsmitteln. — Oesterr. Chem. Ztg. 1900, **3**, 26—27.

Wenn in einer Flüssigkeit ein geringer Organismengehalt mikroskopisch nachgewiesen werden soll, so lässt sich durch Centrifugiren der Bodensatz koncentriren. Dadurch wird natürlich der Nachweis von Hefen, Bakterien etc. erleichtert. Indessen giebt das Centrifugiren nicht immer gute Resultate, namentlich in quantitativer Beziehung. Verf. schlägt deshalb vor, durch eine vorhergehende Fällung die Wirkung der Centrifuge zu unterstützen. Dazu ist nothwendig, dass das Fällungsmittel feinflockig sei, um die Organismen mitzureissen, dass es unschädlich sei und dass es endlich sich leicht wieder unter dem Mikroskop lösen lasse. Am besten erfüllt diese Bedingungen das Aluminiumhydroxyd. Durch schwache Lauge wird es gelöst, ohne dass dadurch die Bakerien merklich geschädigt werden.

Zur Herstellung des Fällungsmittels verwendet man 9,48 g Alaun auf 200 ccm destillirtes Wasser und 3,12 g Natriumkarbonat (sicc.) auf ebenso viel Wasser. Diese beiden Lösungen werden zu gleichen Theilen verwendet. Die Reaktion erfolgt dann nach der Gleichung

$$K_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 24 H_2O + 3 Na_2CO_3 = Al_2(OH)_6 + K_2SO_4 + 3 Na_2SO_4 + 3 CO_2 + 21 H_2O.$$

Um die Kohlensäure, welche das Absetzen verhindert, möglichst entweichen zu lassen, wird die Vermischung in einer sterilen Eprouvette vorgenommen und nach Verflüchtigen der Kohlensäure 1 ccm davon auf 15—20 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit verwendet. Dann wird centrifugirt, die Flüssigkeit über dem Bodensatze abgegossen und der Bodensatz in einem ccm von 1½ %-iger Kalilauge gelöst. So schwache Lösungen von Kalilauge verhindern eine spätere Kultur der Organismen nicht, wenn auch noch nicht alle Flocken gelöst werden. Wenn keine Kultur beabsichtigt wird, sind auch stärkere Lösungen zulässig.

Verf. führt dann noch Versuche an, bei denen er eine bestimmte Menge von Mikroorganismen einer sterilen Flüssigkeit zusetzte und dann nach seiner Methode bestimmte, wie viel Procent er davon nachweisen konnte. Danach ergiebt die Methode befriedigende Resultate. *G. Lindau.*

Mühlschlegel: Ueber die Bildung und den Bau der Bakteriensporen. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, **6**, 65—71 und 97—108.

Die eingehende Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung der Bakteriensporen aus dem umgebenden Plasma und studirt zugleich den feineren Bau derselben. Die Resultate, zu denen Verf. gelangt, sind eigenthümlicher Art und bedürfen deshalb noch der Bestätigung. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass eine Nachuntersuchung nicht eine volle Bestätigung der Beobachtungen bringt. Deshalb erscheint es besser, auf die Einzelheiten nicht einzugehen. *G. Lindau.*

Butter, Speisefette und Oele.

F. Jean: Bestimmung des Schmelzpunktes von Fettkörpern. — Ann. chim. anal. 1899, **4**, 331—334.

Verf. giebt eine Uebersicht über die bisher bekannten Methoden zur Schmelzpunktbestimmung von Fetten, insbesondere die von Lesneur und Gronley, Vandevyver und Dowzard. Auf dem internationalen Kongress für angewandte Chemie 1894 zu Brüssel hat Spinette den gleichen Gegenstand behandelt. Durch dieses Referat wurde Verf. angeregt, folgende neue Methode auszuarbeiten: Man benutzt zu dem Versuche einen Platindraht, der eine Oese hat, ähnlich der, welche man zu Löthrohrversuchen anzufertigen pflegt. Diese Oese wird mit Fett gefüllt — indem man sie in das geschmolzene Fett eintaucht — und sodann ca. 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur liegen gelassen. Die gefüllte Oese wird sodann mit Hülfe des Platindrahtes so um ein Thermometer geschlungen, dass sie sich in der Mitte der Quecksilberkugel befindet, und das Ganze wird in ein Becherglas eintauchen gelassen, in welchem sich destillirtes Wasser befindet, das mit Hülfe eines kleinen Brenners langsam erwärmt werden kann. Man beobachtet diejenige Temperatur, bei welcher die Fettperle eben anfängt an den Rändern durchscheinend zu werden, sowie diejenige, bei welcher sie völlig durchsichtig ist. Im Mittel beider liegt sodann der Schmelzpunkt des Fettes. Man kann, falls das Fett derart gefärbt ist, dass die Durchsichtigkeit desselben nicht beobachtet werden kann, auch so verfahren, dass man dem Ende des Platindrahtes eine 8-Form giebt, ihn in das Fett eintaucht, dasselbe erstarren lässt und nun den Draht vorsichtig gerade zieht. Als Schmelzpunkt notirt man diejenige Temperatur, bei welcher die geschmolzene Masse beginnt längs des Platindrahtes emporzusteigen und sich an der Wasseroberfläche ausbreitet. Die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes hat ausser dem wissenschaftlichen Werthe auch für den Handel mit Fetten, Wachsen etc. eine grosse praktische Bedeutung. *A. Hasterlik.*

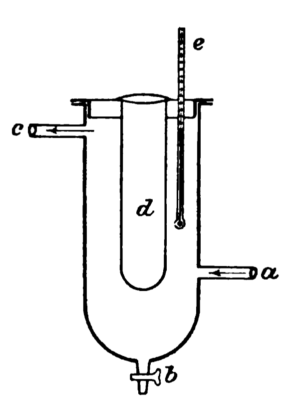


Fig. 37.

W. v. Rijn: Bestimmung des specifischen Gewichtes von Fetten bei höherer Temperatur. — Neederl. Tijdschr. v. Pharm. 1899, 1; Pharm. Ztg. 1899, **44**, 99.

Das Fett, dessen spec. Gewicht mit Aräometer oder Westphal'scher Wage bestimmt werden soll, wird in ein Röhrchen eingebracht, das in ein weiteres Glasrohr eingehängt ist, durch welches vermittels eines Zu- und Abflussrohres Wasserdampf oder nach Bedürfniss der Dampf einer

höher oder niederer siedenden Flüssigkeit geleitet wird (Fig. 37). Um die im Glasmantel kondensirte Flüssigkeit entfernen zu können, besitzt derselbe am Boden einen Hahn. Ein neben dem Röhrchen in den Mantel eingehängtes Thermometer erlaubt die Temperatur zu kontrolliren. Der Apparat ist eine unwesentliche Modifikation des von Ambühl (Chem.-Ztg. 1888, **12**, 392) benutzten Apparates. *J. Mayrhofer.*

Leopold Gans: Viskositätsbestimmungen mit kleinen Oelmengen. — Chem. Rev. Fett- und Harz-Ind. 1899, **6**, 218—221.

Holde zeigte, dass man die Viskosität der Oele mit dem Engler'schen Apparat bestimmen kann, auch dann, wenn man nur über kleine Mengen — aber mindestens 45 ccm — verfügt. Zu diesem Zwecke wird das Viskosimeter mit 45 ccm des zu untersuchenden Oeles gefüllt, die Ausflusszeit in Sekunden von 20 ccm des Oeles bestimmt und dann der Umrechnungs-Koefficient 7,24 benutzt, welchen Holde ermittelte. In einer ziemlich umfangreichen Tabelle zeigt Verf. die Uebereinstimmung der Viskositätszahlen, die mit der normalen Oelmenge (200 ccm) und mit 20 ccm unter Benutzung des obigen Koefficient 7,24 erhalten werden. *A. Hasterlik.*

J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1900, **33**, 89—99.

Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor Kurzem durch die Gleichung ausgedrückt worden:

$$C_3H_5 \begin{cases} OR \\ OR \\ OR \end{cases} + 3\,M(OH) = C_3H_5 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3\,M\,OR,$$

in welcher M ein einwerthiges Metallatom oder Wasserstoff bedeuten soll. Diese Gleichung giebt keinen Aufschluss darüber, wie der Verseifungsprocess verläuft, sie beantwortet nicht die Frage, ob das Triglycerid geradauf in drei Moleküle Fettsäure und ein Molekül Glycerin gespalten wird, oder ob der chemische Umsatz stufenweise erfolgt, so dass zuerst Diglycerid, dann Monoglycerid gebildet wird, welches schliesslich in Fettsäure und Glycerin zerfällt. Auf Grund physikalisch-chemischer Versuche hat Geitel nachgewiesen, dass der Verseifungprocess bimolekular verläuft, und dass demnach ein Glycerid unter dem Einflusse verseifender Agentien zunächst in Diglycerid, dann in Monoglycerid gespalten wird. Verf. unternahm es nun experimentell die Anwesenheit von Mono- und Diglyceriden nachzuweisen. Da die Isolirung von Diglyceriden oder Monoglyceriden in verseiften Fetten wenig Aussicht auf Erfolg hat, wandte Verf. die Methode der Acetylzahlbestimmung an, mit deren Hülfe sich eindeutige Resultate erzielen lassen. Alkoholische Hydroxylgruppen lassen sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetylverbindungen überführen, so dass aufgenommene Acetylgruppen sich in der Form von Essigsäure nachweisen lassen. Zu den Versuchen wandte Verf. Talg und Kottonöl an, die mit kaustischer Soda oder Kalk verseift wurden. Von Zeit zu Zeit wurde der theilweise verseiften Masse eine Probe entnommen, dieselbe mit Salzsäure zersetzt, gewaschen und getrocknet. Die Mengen der freigewordenen Fettsäuren — als Säurezahl — bestimmt, zeigten das Fortschreiten der Verseifung an. Bei Talg und Kottonöl konnte eine Komplikation insofern eintreten, als diese Nebenprodukte schon im ursprünglichen Zustande Acetylzahlen zeigen konnten. War dies der Fall, dann mussten diese Acetylzahlen allen entnommenen Proben als Konstante anhaften. Es würden sodann, wenn die alte Anschauung die richtige wäre, alle partiell verseiften Proben dieselbe „Acetylzahl" zeigen, und zwar ungefähr dieselbe, welche die Ausgangsmaterialien besassen; im entgegengesetzten Falle würden sich höhere

Acetylzahlen ergeben müssen, entsprechend der Summe der Acetylzahl des Ausgangsmateriales und derjenigen Acetylzahl, die durch das Vorhandensein von Diglycerid und Monoglycerid bedingt ist. Neben der Acetylzahl wurden noch die Menge der unlöslichen Fettsäuren und die Verseifungszahl bestimmt, da diese ebenfalls einen Schluss auf die Existenz oder Abwesenheit von Diglyceriden und Monoglyceriden erlauben. Aus den, in 11 Tabellen niedergelegten, Resultaten geht hervor, dass die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolgt und somit nicht, wie bis vor Kurzem angenommen wurde, eine tetramolekulare Reaktion darstellt, sondern als bimolekulare Reaktion anzusehen ist. *A. Hasterlik.*

J. Swoboda: Zur maassanalytischen Bestimmung der freien Fettsäuren. — Chem. Ztg. 1900, **24**, 285.

Wässerige Kali- oder Natronlauge hat vor der alkoholischen den Vortheil der Beständigkeit des Titers. Bei Anwendung wässeriger Lauge scheidet sich das Fett aus seiner alkoholischen Lösung aus und muss durch Erwärmen im Wasserbade wieder in Lösung gebracht werden. War die Lösung alkoholisch-ätherisch, so bilden sich zwei Schichten, welche ein fortwährendes kräftiges Schütteln nach jedem Laugenzusatz nothwendig machen. Verf. begegnet diesem Uebelstande, indem er als Lösungsmittel 1 Theil absoluten Alkohol und 2 Theile Amylalkohol verwendet. Die Titration verläuft sodann nach jeder Richtung hin ganz glatt. *A. Hasterlik.*

W. Fahrion: Notiz über Oelsäure. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 770.

Eine im Jahre 1896 bezogene, in geschlossener Flasche aufbewahrte, chemisch reine Oelsäure zeigte 3 Jahre später äusserlich keine Veränderung. Sie stellte nach wie vor ein hellgelbes vollkommen klares Oel dar und hinterliess beim Behandeln mit Petroläther einen minimalen Rückstand; die Säurezahl wurde zu 180,1, die Jodzahl zu 84,4 ermittelt. Beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung mit wässeriger Natronlauge entstand eine Trübung, was auf die Anwesenheit unverseifbarer Substanzen hinwies. Thatsächlich wurde auch solche gefunden. Die Jodzahl des Unverseifbaren lag bei 53,3 bezw. 54,8, dagegen wurde für die vom Unverseifbaren befreite Oelsäure die Jodzahl 87,0 und die Säurezahl 200,3 gefunden. Das klare, hellgelbe, dünnflüssige Oel gab bei der Verbrennung die Formel $C_{18}H_{34}O_2$. Demnach ist der Körper mit Oelsäure isomer. Ueber die Konstitution des unverseifbaren Antheiles liegen keine Mittheilungen vor. *A. Hasterlik.*

J. Lewkowitsch: Notiz über die Trennung der Oelsäure von anderen Fettsäuren. — Analyst 1900, **25**, 64—65.

Zur Trennung der Oelsäure von anderen Fettsäuren hat Twitchell vorgeschlagen, die Säuren der Oelsäurereihe in die Sulfosäuren überzuführen und die Unlöslichkeit derselben in Petroläther zur Abscheidung zu benützen. Man erhält diese Säuren durch Behandeln der Oelsäure etc. mit 85 %-iger Schwefelsäure. Eine Nachprüfung dieser Methode durch den Verf. hat aber die Unbrauchbarkeit derselben erwiesen. Verf. prüfte eine Oelsäure, welche die Jodzahl 82,27 besass und sonach 90 % reine Säure enthalten musste. Diese gab nach obiger Methode behandelt 21,6—25 % feste Fettsäuren, wobei eine kurze Behandlungsdauer der Sulfosäuren mit Petroläther in Anwendung gebracht wurde, und 17,8—18,7 % feste Fettsäuren beim Stehenlassen mit Petroläther über Nacht. Eine andere Oelsäureprobe mit der Jodzahl 84,16 und einem Gehalt an fester Fettsäure von 7,25 % gab nach der Twitchell'schen Methode 35,36 bis

44,30 % feste Fettsäuren. Eine zweite Methode hat Farnsteiner vorgeschlagen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit der Baryumoleate in kaltem Benzol, welches etwas Alkohol enthält. Aus den Nachprüfungen des Verf., deren Resultate in tabellarischer Uebersicht wiedergegeben sind, geht hervor, dass die Baryumoleate nicht unlöslich sind, demnach die Methode unbrauchbar ist. Vergl. hierzu die Mittheilung von Farnsteiner in dieser Zeitschrift 1900, **3**, 537. *A. Hasterlik.*

Augustus H. Gill und **Walter O. Adams:** Ueber Hübl's Jodmethode zur Oeluntersuchung und Analyse der Fette. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, **22**, 12—14.

Verff. machen den Vorschlag, um die Bildung der verschiedenen Jodadditionsprodukte in der Verwendung der Hübl'schen Jodlösung zu umgehen, Quecksilberjodid in methylalkoholischer Lösung zu verwenden. Sie empfehlen die Methode als zuverlässig, weil in Folge der Abwesenheit von Chlor und Brom die gleichzeitige Bildung von Jodhaloiden verhindert wird und überdies kein Sauerstoff frei werden kann. Man erhält sonach mit dieser modificirten Lösung die wirklichen Jodadditionszahlen. *A. Hasterlik.*

P. Welmans: Die Hübl'sche Jodadditionsmethode. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, **6**, 86—96.

Verf., dem die Chemie der Fette manche sehr werthvolle Arbeit verdankt, hat in einer früheren Mittheilung darauf hingewiesen, dass die Veränderlichkeit der Hübl'schen Jodlösung hintangehalten wird, wenn an Stelle des Alkohols ein Gemisch von Essigäther und Essigsäure oder Schwefeläther und Essigsäure genommen wird. Waller hat ferner in dem Zusatz von 50 ccm 40 %-iger Salzsäure ein Mittel gefunden, um die Veränderlichkeit des Titers hintanzuhalten. Die Lösungen sind sehr leicht herzustellen: 30 g Jod, 30 g gepulvertes Quecksilberchlorid werden mit 500 g Eisessig in einem Literkolben bis zur Lösung geschüttelt und sodann mit Essigäther zur Marke aufgefüllt. Die Waller'sche Lösung wird erhalten durch Lösen von 25 g Jod, 30 g Quecksilberchlorid, 50 ccm Salzsäure (1,19) in 95 %-igem Alkohol. Aus den vergleichenden Versuchen des Verf. erhellt, dass die mit Essigäther und Essigsäure hergestellte Lösung am wenigsten der oxydirenden Wirkung von Jod und Quecksilberchlorid unterliegt, denn der Jodverlust beträgt innerhalb eines Jahres 10 % des Anfangsgehaltes, dagegen bei der Lösung nach Waller 22 % innerhalb 9½ Monate. Verf. hat nun, wie vor ihm Holde, die Jodzahlen verschiedener Fette und Oele bei wechselndem Jodüberschuss und wechselnder Versuchsdauer, aber unter sonst gleichmässigen Bedingungen bestimmt und in einer Tabelle zusammengestellt, wobei zugleich der jedesmalige Jodüberschuss in Procenten der angewendeten Jodmenge berechnet ist. Der Lösung mit Aethyläther und Essigsäure hatte Verf. anfangs vor der mit Essigäther den Vorzug gegeben, da der Essigäther des deutschen Arzneibuches 10 % Alkohol enthält. Beim Gebrauch aber stellte sich heraus, dass letztere Lösung haltbarer ist, als die erstere, sodann ist dieselbe specifisch schwerer und das Abpipettiren einfacher. Vergleicht man bei den einzelnen Untersuchungsobjekten die gefundenen Jodzahlen, so bemerkt man bei Schweinefett, dass für die Höhe der Jodzahl zunächst der relative Jodüberschuss, in zweiter Linie die Zeitdauer von Bedeutung ist, während bei Mandelöl keiner dieser beiden Faktoren in besonderer Weise in die Waagschale fällt; dasselbe gilt durchweg bei Baumwollsamenöl, während bei Ricinusöl der höheren Jodzahl eine längere Ver-

suchsdauer entspricht. Mohnöle verhalten sich sehr ungleich. Bei Leberthran kommt an erster Stelle die Temperatur, dann die Zeit und dann der Jodüberschuss in Betracht. Die sämmtlichen Versuche waren in einem Zeitraum von 2 Monaten ausgeführt worden, und zwar sowohl mit frisch bereiteter Lösung als auch mit älterem Reagens. Einige Oelproben wurden über Jahresfrist bei Seite gestellt, die Vergleichsversuche ergaben nur geringe Abweichung der Jodzahlen.

Farnsteiner hat die Beobachtung gemacht, dass thiophenhaltiges Benzol als Lösungsmittel verwendet, Ursache höherer Jodzahlen wird. Aehnliches fand Verf. bei Kakaofett, welches aus Kakao oder Chokolade mittelst Aether extrahirt worden war. Der störende Faktor konnte dem Fett durch Waschen mit Wasser von 50° entzogen werden und erwies sich als Acroleïn.

Dietrich hat die Welmans'sche Lösung als unbrauchbar bezeichnet. Verf. hofft durch seine Versuche und Beleganalysen dargethan zu haben, dass die Uebereinstimmung mit den ursprünglich Hübl'schen Zahlen sowohl, als auch unter sich eine genügende ist, vorausgesetzt, dass die Versuchsbedingungen dieselben sind und die Jodlösungen nicht mit der Pipette entnommen werden, sondern mittelst Glashahnbürette, die sich mittelst Vorrichtung auf den Nullpunkt einstellen lässt, und wobei nach genau gleichen Zeitintervallen abgelesen wird. Betrachtet man die verschiedenen Methoden bezw. Lösungen vom ökonomischen Standpunkt, so stellt sich das Arbeiten mit Aether-Essigsäure am billigsten, sodann folgt die Essigäther-Essigsäurelösung und dann die Waller'sche Lösung. *A. Hasterlik.*

J. Bellier: Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten. — Annal. chim. analyt. 1900, 5, 128—131.

Die ursprüngliche von Hübl vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der Jodzahl der Fette hat bereits manche Abänderung erfahren. Die vom Verf. vorgeschlagene Abänderung geht von dem Gedanken aus, dass die Bestimmung der Jodzahl bis zu einer Genauigkeit in den Decimalstellen unnöthig sei, insbesondere bei Fetten, bei denen die Jodzahl an und für sich schwankt. Er hat die Methode in eine Titrationsmethode umgewandelt, bei welcher nur eine einzige Lösung angewendet wird. Um diese Lösung herzustellen, bedient sich Verf. des Eisessigs und ersetzt das Jod, welches in Eisessig nicht vollständig löslich ist, z. Th. durch Brom, welches die gleiche Wirkungsweise wie Jod hat. Man löst 50 g Jod und 32 g Brom (10,2 ccm) oder 33,5 g Jod und 42,2 g Brom (13,5 ccm) in 950 ccm Eisessig, fügt 95 g Quecksilberchlorid hinzu und lässt 1—2 Tage stehen. Man titrirt 5 ccm dieser Lösung mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung und fügt soviel Eisessig hinzu, dass für 5 ccm 39,4 ccm Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. Dann entspricht 1 ccm der Lösung 0,1 g Jod. Die erste Lösung giebt keine gefärbten Dämpfe ab, die zweite Lösung giebt etwas gefärbte Dämpfe ab, weshalb es gerathen ist, das Einfüllen in die Bürette nicht durch Eingiessen aus der Flasche direkt, sondern durch Abheben mittelst Pipette vorzunehmen. Die Lösungen behalten ihren Titer, wie Verf. an einer beinahe einjährigen Lösung beobachten konnte. Man wägt in einem Erlenmeyer-Kölbchen 1 g Substanz ab und löst sie in 20 ccm eines Gemisches gleicher Theile Eisessig und Chloroform, dem Quecksilberchlorid bis zur Sättigung beigegeben ist, sodann setzt man 10 ccm einer 10%-igen Jodkaliumlösung zu und titrirt mit der Jodbromlösung. Man lässt solange Jodbromlösung zufliessen, bis die gelbrothe Färbung mindestens 5 Minuten bestehen bleibt. Die verbrauchten Kubikcentimeter geben direkt die Jodzahl.

Ebenso rasche und gute Resultate erhält man, wenn man die Fettlösung mit einem Ueberschuss der Jodbromlösung versetzt und nach 10 Minuten langem Stehen mit Natriumthiosulfat zurücktitrirt. *A. Hasterlik.*

Halphen: Ueber die Verfälschung der Oele. — Vortrag gehalten auf dem 4. internationalen Congresse für angewandte Chemie zu Paris 1900. Revue général des sciences pures et appliquées. Paris 1900.

Halphen empfiehlt an Stelle der Oele selbst, die abgeschiedenen Fettsäuren zu untersuchen, wenngleich hierdurch die Empfindlichkeit der Bechi'schen und Baudouin'schen Reaction vermindert werde. Z. B. reagiren dann gewisse Baumwollsamenöle nicht auf Silbernitrat. Er erörtert dann die früher von ihm vorgeschlagene Reaction zum Nachweis von Baumwollsamenöl durch Erwärmen des betr. Oeles mit gleichen Theilen einer 1 % Schwefel enthaltenden Schwefelkohlenstoff-Amylalkoholmischung auf 100—105°, wobei Rothfärbung entsteht. Ferner wurden die von Bellier angegebenen Reactionen auf Sesamölen erörtert; die eine davon wird mit einer Lösung von Resorcin in Benzin ausgeführt, und die andere durch Behandeln des betr. Oeles mit gleichen Theilen einer Mischung aus 50 Wasser, 100 Schwefelsäure und 10 Formaldehyd von 40%. Bei der ersten Reaction entsteht bei Gegenwart von Sesamöl eine violette, bei der letzteren eine blauschwarze Färbung. *C. Mai.*

P. Welmans: Nochmals die Welmans'sche Phosphormolybdänsäure-Reaktion. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, 6, 127—134 und 143—148.

Die Reaktion des Verf. hat von verschiedenen Seiten eine Nachprüfung und Kritik erfahren, so von Kohlmann, Soltsien und Utz. Der Inhalt der Kritiken lässt den Verf. vermuthen, dass keiner der obengenannten Forscher die Originalarbeit zu Händen hatte, in welcher alle Einwendungen gegen die Methode bereits besprochen wurden. Zweck der Reaktion war, mit deren Hülfe die Beimischung pflanzlicher Fette zu thierischen nachzuweisen. Da die Reaktion fast gleichmässig bei allen Pflanzenfetten auftritt, nur nicht bei solchen, welche irgend eine Behandlung mit chemischen Reagentien behufs Entsäuerung oder Entfärbung erfahren hatten, so war ihre Anwendbarkeit eine sehr weitgehende, zumal nur vollständig frische unveränderte Pflanzenfette zur Herstellung von Speisefetten Verwendung finden können, da sonst der Geschmack des Produktes in ungünstiger und leicht erkennbarer Weise beeinflusst wird. Merkwürdig erscheint es dem Verf., dass fast alle diejenigen, die sich an der Methode gestossen, sich immer an ein nebensächliches Moment hielten, nämlich den Farbenumschlag von Grün in Blau bei Zusatz von Ammoniak. Verf. schliesst seine Reaktion auf Anwesenheit pflanzlicher Oele mit der Grünfärbung in stark salpetersaurer Lösung ab. Dass nach Uebersättigung mit Ammoniak die Farbe in Blau umschlägt, ist eine nebensächliche Erscheinung; diese findet ihre Erklärung in der Entstehung einer Mischfarbe des gelben Reagenses und der blauen reducirten Molybdänsäure, das gelbe Reagens wird mit Ammoniak farblos, und es bleibt dann Blau übrig. Sind reducirende Körper nur in geringen Mengen vorhanden, so wird die gelbe Farbe nicht tangirt, es tritt keine bemerkbare Grünfärbung ein, gleichwohl zeigt sich beim Uebersättigen mit Ammoniak die früher nicht wahrnehmbare Blaufärbung. Diese Reduktionen sind so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Von besonderer Wichtigkeit ist die absolute Reinheit der Reagentien, ferner muss die Uebersättigung mit Ammoniak eine vollständige sein bezw. es muss ein starker Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sein. Die Herstellung der Reagensflüssigkeit

geschieht, wenn man die umständlichere, dafür aber um so sicherere direkt aus Molybdänsäure umgehen will, indem man 20 g phosphormolybdänsaures Natrium mit Hülfe von 10 ccm reiner Salpetersäure von 25 % (spec. Gewicht 1,153) in destillirtem Wasser löst und auf 100 ccm bringt. 2 ccm dieser Flüssigkeit in einem farblosen Reagenscylinder mit flachem Boden auf eine rein weisse Unterlage gestellt, oder im auffallenden Lichte gegen einen weissen Hintergrund betrachtet, müssen die Farbe des Reagens rein gelb erscheinen lassen. Auch die Frage, welche Körper die Reaktion bewirken, hat Verf. in seiner früheren Arbeit bereits beantwortet. Soltsien führt die Reaktion auf die Farbstoffe, welche die Oele enthalten, zurück, eine Ansicht, die sich mit der vorher von Welmans geäusserten deckt. Dagegen tritt der Verf. der Ansicht von Soltsien entgegen, wonach es eine Reduktion der Molybdänsäure in ammoniakalischer Lösung gäbe, welche unabhängig von der in saurer Lösung auftreten könne; diese Reduktion werde bedingt durch die beim Ranzigwerden der Fette und Oele auftretenden Aldehyde. Nach Welmans sind selbst Aldehyde in Substanz, wie: Acroleïn, Formaldehyd, Paraldehyd, Chloral, Benzaldehyd, an und für sich nicht im Stande das Reagens zu reduciren. Die schwache Grünfärbung, die mit dem Reagens bei käuflichen Aldehyden auftritt, rührt vielmehr von Verunreinigungen derselben her. Wären die Aldehyde selbst die Ursachen der Reaktion, dann müssten dieselben, bei ihrem verhältnissmässig kleinen Molekül, erhebliche Mengen des Reagenses reduciren, was nicht der Fall ist, ferner müsste bei fortschreitender Ranzidität die Reaktion immer deutlicher werden, was den thatsächlichen Beobachtungen ebenfalls nicht entspricht. Verf. ist vielmehr der Ansicht, dass es glykosidartige Körper sind — wenn nicht überhaupt Zucker —, welche die Reduktion des Reagenses veranlassen. Aus einer recht umfangreichen Versuchreihe ist zu entnehmen, dass das Reagens durch Lävulose, Invertzucker, Naturhonige, Malzextrakte etc. reducirt wird. *A. Hasterlik.*

M. Bjalobrsheski: Ueber das Ranzigwerden der Fette und die rationelle Darstellung von Adeps benzoatus. — Farmazeft 1899, 7, 1339; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 33.

Schmidt hat darauf hingewiesen, dass bei dem Ranzigwerden der Fette sich Aldehyd bildet, welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen zu isoliren und leicht erkennbar ist. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und wird schon da erhalten, wo die Ranzidität durch Geschmack und Geruch noch nicht erkenntlich ist. Um das Fortschreiten der Ranzidität zu studiren, schmolz Verf. je 5 g Schweinefett in geräumigen Reagensgläsern, setzte einige Tropfen fuchsinschweflige Säure unter tüchtigem Umschütteln hinzu und liess die Proben dem Licht und der Luft ausgesetzt stehen. Die Untersuchung ergab:

	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Schmelzpunkt	Aldehyd
Ausgangsfett	3,92	196,8	52,09	43—44	—
Nach 4 Tagen	4,89	197,4	51,61	43—44	—
- 7 -	5,21	197,6	50,72	43—44	—
- 10 -	5,86	198,0	50,20	43—44	Spuren
- 20 -	7,46	199,3	47,84	43—44	Spuren

Der Geruch und Geschmack war erst am 20. Tage leicht ranzig. Hieraus geht hervor, dass zur Beurtheilung der Güte des Schweinefettes nicht die freie Säure, sondern die Anwesenheit von Aldehyd dienen muss. Weiter wurde Schweinefett

einer Temperatur von 120° ausgesetzt und dann bei Licht und Luftzutritt aufbewahrt. Nach 13 Tagen waren bereits charakteristische Anzeichen der Ranzidität und eine sehr intensive Reaktion auf fuchsinschweflige Säure vorhanden, während bei Kontrollversuchen an nicht erhitztem Fett dasselbe vollständig frisch blieb. Hieraus folgert Verf., dass der Process des Ranzigwerdens ein chemischer ist, der bei Licht und Luft eintritt und nicht durch Mikroorganismen hervorgerufen wird. Unerklärlich bleibt dabei freilich der Umstand, dass antiseptische Mittel, wie Salicyl- und Benzoësäure, Phenol und Glycerin konservirende Wirkung haben. Für die Pharmacie kommt nur die Benzoësäure in Betracht. Die russische Pharmakopoe schreibt vor, das Schweinefett mit pulverisirtem Benzoëharz zu mischen, doch üben die Harzpartikelchen auf die Haut beim Einreiben eine unangenehm reizende Wirkung aus. Dietrich empfiehlt, 10 Theile Benzoëharz, 10 Theile wasserfreies Natriumsulfat und 100 Theile Fett zu erhitzen und dann zu filtriren. Die Wasserentziehung ist aber unnütz, da das Fett durch Papier oder Watte filtrirt wird. Nach diesen Methoden dargestelltes Adeps benzoatus, in kleinen Proben ein halbes Jahr dem Licht und der Luft ausgesetzt, ergab, dass die Farbe verändert war, wobei ein ranziger Geruch nicht wahrgenommen wurde; theilweise wurde die Köttstorfer'sche Zahl grösser und die Jodzahl geringer gefunden. Aldehyd hatte sich aber nicht gebildet. Ferner wurde 1 Theil Benzoëharz mit 10 Theilen Fett erhitzt (No. 1) und die unfiltrirte Mischung zum Versuch verwendet (No. 2). Benzoësäure wurde mit kaltem Fett, in demselben Verhältniss wie die Benzoësäure des Harzes, gemischt (No. 3) und (No. 4) dieselbe Mischung eine Stunde erhitzt. Die Proben wurden dem Licht und der Luft 6 Monate lang ausgesetzt und alsdann untersucht. Theilweise hatten die Proben ihre Farbe verändert. Was die Bildung von Aldehyd betrifft, so hatte No. 1 keine Spur, in No. 4 waren sehr geringe Spuren, in No. 3 verhältnissmässig mehr vorhanden. In No. 2 war nicht nur eine grosse Menge Aldehyd vorhanden, sondern auch ein sehr ranziger Geruch und Geschmack. Ferner machte Verf. die Beobachtung, dass 2% wasserfreier Aethylalkohol, dem Fett zugesetzt, dasselbe 30—35 Tage länger frisch erhielt. *A. Hasterlik.*

R. Reinmann: Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, **6**, 131—139 und 209—213.

Verf. stellt an dem Anfange seiner Arbeit die Litteratur über diesen Gegenstand zusammen. Der Eine vermuthet den Sauerstoff und die Feuchtigkeit bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht und Wärme als die Ursache, dagegen glauben Andere das Ranzigwerden ausschliesslich auf die Wirkung von Mikroorganismen zurückführen zu müssen; eine weitere Anschauung ist die, dass alle angeführten Faktoren gemeinschaftlich sich an diesem Process betheiligen. Endlich wurde auch noch eine Fermentwirkung angenommen. Verf. legte sich folgende Punkte zur Beantwortung vor: 1. Begriff des Ranzigseins und Maassstab für die Beurtheilung einer solchen Butter; 2. Einfluss der chemischen Zusammensetzung derselben auf das Ranzigwerden; 3. Einfluss des Sauerstoffes und des Lichtes; 4. Einfluss der Mikroorganismen und Fermente auf dasselbe.

I. Beurtheilung des Ranzigseins einer Butter. Hierbei hat man gewöhnlich das Hauptgewicht auf die Bestimmung der freien Fettsäuren gelegt; diese giebt wohl Aufschluss über die in der Butter vorgegangenen Veränderungen, nicht aber über den Grad der Ranzigkeit derselben. Verf. bezeichnet eine Butter dann als ranzig, wenn sie jenen charakteristischen Geruch nach Buttersäureestern zeigt, den jede Butter annimmt, wenn sie nach der üblichen Weise hergestellt und aufbewahrt wird. Die Angaben Am-

thor's konnten durch eine Reihe vorläufiger Versuche bestätigt werden, nämlich, dass es esterartige Verbindungen sind, welche der Butter den ranzigen Geruch und Geschmack ertheilen. Unter einem Säuregrad (S^0) bezeichnet Verf. diejenige Menge freier Fettsäuren in 100 g Butter, welche durch 1 ccm Normalalkali neutralisirt wird. Zur Bestimmung der Säure verfährt Verf. wie folgt: 5—10 g Butter werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen abgewogen und mit 25 ccm eines Gemisches von Aether und Alkohol versetzt, sodann auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das Gemisch zu sieden beginnt und sich die Butter gelöst hat. Alsdann giebt Verf. 3 bis 4 Tropfen einer 2 %-igen Phenolphtaleïnlösung hinzu und lässt so lange von einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge zufliessen, bis eine deutliche Rothfärbung eintritt. Die Rothfärbung verschwindet nach einiger Zeit wieder; 2 bis 3 Tropfen der erwähnten Lösung bringen die Färbung wieder hervor, sie verschwindet aber wieder. Der Vorgang wiederholt sich, so oft man einige Tropfen zufliessen lässt. So lange die freien Fettsäuren nicht neutralisirt sind, verschwindet die durch Natronlauge hervorgebrachte Röthung sofort wieder; sobald aber eine Neutralisation zu Stande gekommen ist, verschwindet die Färbung erst nach einiger Zeit und diesen Punkt hat Verf. als Endreaktion bezeichnet.

II. Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Butter auf das Ranzigwerden. Die Frage, ob der Kaseïngehalt und Milchzuckergehalt einer Butter einen Einfluss auf das Ranzigwerden ausübt, suchte Verf. dadurch zu lösen, dass er sich eine Butter mit möglichst hohem Gehalt an Kaseïn und Milchzucker herstellte und dieselbe mit einer zweiten, durch Auskneten von der Buttermilch und einer dritten durch Auswaschen mit Wasser gereinigten Probe verglich. Beim Ranzigwerden war in allen Proben der Kaseïngehalt zurückgegangen; die meiste Säure hatte sich bei der kaseïn- und milchzuckerreichen Butter gebildet. Eine aus sterilisirtem Rahm hergestellte Butter hatte sich in ihrer Zusammensetzung nach 6 Wochen nicht geändert. Ein Vergleich des Verhaltens der Proben ergiebt, dass bei einem hohen Kaseïn- und Milchzuckergehalt die Butter schneller und heftiger ranzig wird. Da die sterile Butter, die sich als haltbar erwies, auch einen hohen Kaseïn- und Milchzuckergehalt enthielt, so bleibt für das Zustandekommen des Ranzigwerdens keine andere Erklärung übrig, als dass es eben Mikroorganismen oder Fermente (Enzyme) sind, welche diese Veränderungen hervorrufen.

III. Einfluss des Sauerstoffs und des Lichtes auf das Ranzigwerden. Das Licht spielt dabei keine beachtungswerthe Rolle, wohl aber könnte man aus den Versuchen schliessen, dass der Luftsauerstoff daran betheiligt ist. Jedenfalls wird den anaëroben Bakterien kaum eine Bedeutung beim Ranzigwerden zukommen, da bei Luftabschluss sich die Butter fast sieben Wochen, ohne wesentliche Veränderung zu zeigen, hielt. Ducleaux schrieb dem Sonnenlichte eine bedeutende Rolle beim Ranzigwerden zu; nach den Beobachtungen des Verf. bestätigen sich diese Angaben nicht. Der Umstand, dass die Butter an der Sonne eine sehr schlechte Beschaffenheit annimmt, mag Ducleaux veranlasst haben zu glauben, die Butter werde an der Sonne sehr schnell ranzig. Ebenso ist die von anderer Seite ausgesprochene Vermuthung, dass die aus dem Milchzucker durch Mikrobenthätigkeit entstandene Milchsäure zersetzend auf die Butter einwirken soll, nicht zutreffend, denn Milchsäure verzögert das Ranzigwerden, wie ein direkter Versuch zeigte.

IV. Einfluss der Mikroorganismen und Fermente auf das Ranzigwerden der Butter. Um diese Faktoren zu studiren, untersuchte Verf.: 1. den Zusatz von Antiseptika zu Butter. Er kam hierbei zu ähnlichen Resultaten wie Klecki.

1 % Kochsalzzusatz bewirkte, dass die Butter, welche ohne diesen Zusatz nach 12 Tagen starkes Ranzigsein aufwies, nach dieser Zeit nur schwach ranzig wurde; die Probe mit 6 % Kochsalz brauchte ca. 6 Wochen bis zum Ranzigwerden. 1 und 5 %-ige Salicylsäure stellte die Säureproduktion sofort ein; die Butter behielt ihr Aroma. Auch hier konnte der Luftsauerstoff nicht als Ursache des Ranzigwerdens gelten, denn die Butter mit Salicylsäure veränderte sich nicht, obwohl Luftzutritt zu ihr stattfand. Man kann daher als Ursache des Ranzigwerdens nur Mikroben oder Fermentwirkung annehmen. 2. Sterile Butter wurde mit ranziger inficirt. Die sterile Butter wurde aus sterilisirtem Rahm gewonnen (Sterilrahmbutter). Die inficirte Butter war schon nach 6 Tagen ranzig, die nicht geimpfte Kontrolle dagegen blieb unverändert. Der Ansicht Soxhlet's, wonach Butterfett auch für sich ranzig wird, vermag Verf. nicht beizutreten, denn Butterfett, mit ranziger Butter inficirt, verhielt sich gerade so, wie nicht inficirtes, es wurde nach einiger Zeit talgig, zeigte aber absolut keine Spur von einem ranzigen Geruch. 3. Für das Zustandekommen des Ranzigwerdens der geimpften Sterilrahmbutter können zwei Möglichkeiten in Betracht kommen: a) Die in der zur Impfung benutzten ranzigen Butter vorhandenen Mikroorganismen. b) Die ebenfalls in dieser Butter vorhandenen Enzyme. Um die Einwirkung der Reinkulturen auf Butter festzustellen, isolirte Verf. die in ranziger Butter am häufigsten vorkommenden Mikroorganismen und benutzte die Reinkulturen zur Impfung auf Butter. Keine von den vom Verf. angewandten Bakterien, Schimmelpilzen und Hefen war im Stande, die Butter ranzig zu machen. Die Sterilrahmbutter beeinflussten der Bac. fluorescens liquefaciens, Streptothrix alba und ein Sprosspilz in ungünstiger Weise, indem sie dieselbe säuerten, ihr einen widerlichen Geruch verliehen, sie aber nicht ranzig machten.

Coli-ähnliche Bacillen und Mucor verliehen der Butter einen Erdbeer- oder Bittermandelölgeruch. Microc. acidi lactici und Bac. acidi lactici bewirkten keine starke Zunahme an Säuren, dagegen wohl das Oidium lactis. Sterilrahmbutter, die mit einem Bakteriengemisch aus Rahm geimpft worden war, zeigte zwar nach 4 Wochen einen etwas ranzigen Geruch, doch macht Verf. dafür nicht die zugeimpften Bakterien verantwortlich. Dagegen wurde Sterilrahmbutter nach Impfen mit ranziger Butter in kurzer Zeit ranzig. Die Erreger des Ranzigwerdens müssen daher in ranziger Butter vorhanden sein. Die Resultate werden vom Verf. wie folgt zusammengefasst: 1. Die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren steht mit dem ranzigen Geschmack und Geruch in keiner Beziehung. 2. Ein hoher Gehalt der Butter an Kaseïn und Milchzucker beschleunigt sehr das Ranzigwerden. 3. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden der Butter direkt nicht jene Bedeutung zu, die ihm von anderer Seite beigelegt wurde, da „Sterilrahmbutter" auch bei freiem Luftzutritt nicht ranzig wird. 4. Das Licht spielt beim Ranzigwerden anscheinend überhaupt keine Rolle. 5. Die aus sterilisirtem Rahm hergestellte Butter wird unter gewöhnlichen Umständen nicht ranzig. Man kann sie aber in wenigen Tagen ranzig machen durch Zukneten einer sehr geringen Menge ranziger Butter. — Die Frage, ob das Ranzigwerden der Butter durch Mikroorganismen oder Fermente bedingt wird, ist zur Zeit nicht zu entscheiden. *A. Hasterlik.*

E. H. Farrington: Der Einfluss des Salzes auf den Wassergehalt der Butter. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 97—107.

Die Versuche des Verf. ergeben, dass gesalzene Butter weniger Wasser enthält als unter den gleichen Bedingungen hergestellte ungesalzene Butter. Die Menge der

auf frischen Schnittflächen sich zeigenden Wassertropfen ist ein besseres Anzeichen für den Salzgehalt als für den Wassergehalt der Butter. Bei einem Salzzusatz zur Butter wird der Gehalt an Butterfett nicht vermindert, indem das Salz etwa sein eigenes Gewicht an Wasser verdrängt. Gesalzene Butter zeigt eine dunklere Färbung als ungesalzene. *A. Hebebrand.*

E. H. Farrington: Weisse Flecken auf der Butter. — Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1899, **16**, 118—120.

Die weissen Flecken, welche manchmal auf der Oberfläche der Butter beobachtet werden, bestehen aus Salzkrystallen. Die Erscheinung kann durch Aufbewahren der Butter in feuchter Luft vermieden werden. *A. Hebebrand.*

W. H. Hess und **R. E. Doolittle:** Methoden zum Nachweis von „Process"- oder aufgefrischter (renovated) Butter. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, **22**, 150—152; Chem. Centrbl. 1900, I, 928.

Aus unverkäuflicher Butter wird durch Umschmelzen, Entfernen des Quarkes und Einrühren von Milch sogenannte „Processbutter" hergestellt, die sich von guter Butter nicht im Fett, sondern nur in den Proteïden unterscheidet. Dieser Unterschied macht sich in folgenden Punkten geltend: Während gute Butter beim Erhitzen schäumt, stösst und spritzt Processbutter wie wasserhaltiges Fett. Isolirt man die Proteïde durch Schmelzen der Butter, Abgiessen des Fettes und Extraktion mit Aether, so bilden diese bei guter Butter eine amorphe, gleichmässige, bei Processbutter eine körnige, nicht zusammenhängende Masse. Lässt man die Butter bei 45° sich klären (Processbutter wird selbst nach 24 Stunden nicht klar), giesst das Fett vom Wasser ab, filtrirt letzteres und kocht, so erfolgt bei Gegenwart von Processbutter nicht bloss milchige Trübung, sondern die Bildung eines flockigen weissen Niederschlages. Das in der Weise bestimmbare Verhältniss der Kaseïne zu den Albuminen ist für Processbutter gleich 9 : 1. *A. Hasterlik.*

S. S. Orlow: Untersuchung von grünem Oliven(Baum)-Oel. — Wratsch 1900, **21**, 80; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 86.

Von 101 Proben, die mittelst der Hübl'schen Jodzahl auf ihre Güte geprüft wurden, waren nur 19 echt, alle übrigen verfälscht. Schon der niedrige Preis deutet auf eine Verfälschung hin (1. Sorte $7^1/_2$—8 Kop. pro 1 Pfund, 2. Sorte 4—6 Kop.). Das sogenannte „Brennöl" ist durchweg verfälscht und künstlich mit Kupfersalzen, Chlorophyll etc. gefärbt. In 10 Proben war mehr oder weniger fremdes vegetabilisches Oel vorhanden, über 72 Proben bestanden ausschliesslich aus Mineralöl, welches mit ca. 10 % festem Fett versetzt war, um konsistenter zu sein und in der Kälte zu erstarren. *A. Hasterlik.*

Russel W. Moore: Freie Fettsäuren im Olivenöle. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, **19**, 223; Chem.-Ztg. 1900, **24**, Rep. 122.

Da in manchen italienischen Olivenölen viel freie Fettsäuren zugegen sind, so ist für den Import von Olivenölen nach den Vereinigten Staaten folgende Methode zur Feststellung des Gehaltes der Olivenöle an freien Fettsäuren angenommen worden: Man verwendet eine Pipette, welche genau 7,05 g Oel fasst, löst diese Menge in 50 ccm 10 %-iger Salzlösung und titrirt mit $^1/_4$ N.-Alkalilösung unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator. Nach jeder Alkalizugabe wird der Inhalt der Flasche gut durchge-

schüttelt, und man fährt damit fort, bis eine bleibende Rosafärbung erhalten wird. Da 7,05 g genau das Viertel des Molekulargewichts der Oelsäure betragen und $^1/_4$ N.-Alkalilösung verwendet worden ist, so giebt die Anzahl der verbrauchten ccm der letzteren den Procentgehalt der im Oel enthaltenen freien Fettsäure, berechnet auf Oelsäure, an. Diese Methode kann auch für feste Fette angewendet werden, wenn man die Salzlösung vorher erwärmt. *A. Hasterlik.*

G. Morpurgo und **A. Götzl**: Untersuchung von Baumwollsamenöl auf eine Fälschung mit Maisöl. — Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, **3**, 53—54.

Die Maiskeime enthalten bis zu 20 % eines goldgelben Oeles, welches in Amerika in ausgedehntem Maasse gewonnen wird. Eine Untersuchung von zwei Proben des Maisöles durch die Verfasser ergab folgende Zahlen: Refraktion bei 25° (nach Zeiss-Wollny) 71,25—70,00, Verseifungszahl 188,11—180,82, Jodzahl 147,60—124,50, Acetylzahl 20,58—22,75, Jodzahl der Fettsäuren 151,40—130,20, Schmelzpunkt beider Oele 18—20°. Baumwollsamenöl unterscheidet sich vom Maisöl hauptsächlich durch die Jodzahl und den Schmelzpunkt der Fettsäuren. In Gemischen beider Oele erhöht sich die Jodzahl proportional zur Menge des Maisöles, während sich umgekehrt der Schmelzpunkt der Fettsäuren erniedrigt. Es zeigten z. B. folgende Gemische die angegebenen Werthe:

Baumwollsamenöl		Maisöl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
1 Th.	+	2 Th.	118,30	29—30°
1 -	+	1 -	115,70	31—32°
2 -	+	1 -	111,205	34—34,5°
3 -	+	1 -	110,80	35—36°
4 -	+	1 -	107,40	—

Bei Zusatz von 25 % Maisöl zum Baumwollsamenöl ändert sich weder die Jodzahl noch der Schmelzpunkt in dem Maasse, dass man daraus eine Verfälschung des Baumwollsamenöles folgern könnte. Das Vermischen beider Oele erscheint auch nicht lohnend, da das Maisöl theuerer ist als Baumwollsamenöl, auch wird das letztere durch Maisöl eher verbessert als verschlechtert, indem durch diesen Zusatz sein Erstarrungspunkt erniedrigt wird. Die Gegenwart von Baumwollsamenöl in Maisöl lässt sich mittelst der Bechischen Reaktion leicht nachweisen. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Oel und Aether giebt mit 5 Vol. Alkohol (95°) beim Schütteln eine Emulsion, aus welcher sich das Oel nach und nach ausscheidet. Filtrirt man den Aether-Alkohol ab und verdampft das Filtrat, so erhält man einen Rückstand, der bei Anwesenheit grösserer Mengen Maisöl deutlich den Geruch des gerösteten Kukuruz zeigt. *A. Hasterlik.*

F. Bachofen: Aschenanalyse einer Kokosnuss. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 16.

Die Kokosnuss setzt sich zusammen aus: 1. dem Husk, der äusseren, faserigen Umhüllung, aus welcher die Kokosfaser hergestellt wird; 2. der inneren eigentlichen Fruchtschale, die in einer Dicke von ca. $^1/_2$ cm als steinharte, mit dem Messer nur schwer angreifbare, hellbraune, kugelförmige Schale auftritt; 3. der Copprah, die das Kokosfett enthaltende Masse von weissem Aussehen, die in einer Dicke von ca. 1—1$^1/_2$ cm an der Innenseite der inneren Schale (No 2) angewachsen ist, sich von dieser jedoch leicht trennen lässt; 4. der Milch, die zum grössten Theil, jedoch nicht ganz vollständig, den inneren Raum der Copprah ausfüllt.

Diese vier Theile der Kokosnuss haben folgende Zusammensetzung:

	Wasser	Stickstoff als Ammoniak in feuchter Substanz	Reinasche
Husk (57,28 %)	65,56 %	0,167 %	1,63 %
Innere Schale (11,59 %)	15,20 -	0,122 -	0,29 -
Copprah (18,54 %)	52,80 -	0,612 -	0,79 -
Milch (12,58 %)	—	—	0,38 -

Die chemische Zusammensetzung der Reinasche ist folgende:

	Sesquioxyde (Al_2O_3 + Fe_2O_3)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Chlorkalium (KCl)	Chlornatron (NaCl)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schwefelsäure (SO_3)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Husk	0,54	4,14	2,19	30,71	3,19	—	45,95	1,92	3,13
Innere Schale	1,39	6,26	1,32	45,01	15,42	—	15,56	4,64	5,75
Copprah	0,59	3,10	1,98	45,84	—	13,04	5,01	20,33	8,79
Milch	Spur	7,43	3,97	8,62	—	41,09	26,32	5,68	3,94

Von allen Bestandtheilen ist die Copprah die wichtigste; sie wird als solche in an der Sonne getrocknetem Zustande verschifft oder auf Kokosnussöl verarbeitet. *A. Hasterlik.*

A. Nikitin: Das Oel der Sojabohnen in chemisch-sanitärer Hinsicht. — Wratsch, 1900, **21**, 674—676.

Verf. lenkt die Aufmerksamkeit darauf, dass die Sojabohnen unter den anderen Leguminosen eine grössere Beachtung verdienen, als es bis jetzt geschehen ist. Sie enthalten nämlich 8—10 % Stickstoffsubstanzen mehr uud 8—10 mal soviel Fett als die anderen Leguminosenarten, Kohlenhydrate dagegen 20—23 % weniger. Der hohe Fettgehalt ermöglicht es, aus den Sojabohnen Oel zu gewinnen, und in Anbetracht ihres guten Fortkommens und ihrer grossen Ertragsfähigkeit könnten dieselben auch in den europäischen Ländern eine grössere Pflege und Anwendung finden. In der chinesischen Mandschurei kostet ein Pfund Sojabohnenöl nach russischem Gelde 5 Kopeken (= 10 Pfennig). Verf. extrahirte aus den Sojabohnen das Fett durch Äther und erhielt bei der Untersuchung des Fettes folgende Ergebnisse, denen er die nach König zur Seite stellt:

	Nach Nikitin	Nach König
Spec. Gew.	0,951	—
Erstarrungspunkt	— 12,5° C.	—
Schmelzpunkt	ca. 11° C.	10° C.
Freie Säure { Säurezahl	4,3	—
Freie Säure { auf Oelsäure berechnet	2,1 %	1,94 %
Flüchtige Säuren (Reichert-Meissl'sche Zahl)	1,84	—
Köttstorfer'sche Verseifungszahl	212	192,2
Hübl'sche Jodzahl	113,96	—
Hehner'sche Zahl	91,70 %	92,09 %

Verf. weist darauf hin, dass das Sojabohnenöl durch seinen Erstarrungspunkt, sowie auch die Jodzahl sich sehr beträchtlich von anderen Oelen unterscheidet; deshalb liesse sich auch die Beimengung dieses Oeles zu anderen theureren Oelen leicht erkennen, da in letzteren der Schmelzpunkt und die Jodzahl wesentlich verändert würden. *A. Rammul.*

J. J. A. Wijs: Ein Beitrag zur Kenntniss des Makassaröles. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1900, 7, 46—47.

Das Oel stammt aus dem Samen von Schleichera trijuga Willd. (Fam. Sapindaceae) von Celebes. Nach der einheimischen Benennung der Samen der Kusambi-Nüsse trägt die Mutterpflanze auch den Namen Cussambium spinosum. Die vom Verf. untersuchten Samen lieferten, mit der Hand geschält, 40 % ihres Gewichtes an Schalen und 60 % an Kernen; diese letzteren enthielten 70,5 % Fett, 3,5 % Wasser und 12 % Proteïnstoffe. Für das mittelst Benzin extrahirte Fett wurden die nachfolgenden Konstanten bestimmt, wobei auch die Zahlen anderer Forscher verwerthet wurden. Das Fett hatte eine butterähnliche Farbe und Konsistenz.

Der Schmelzpunkt des Fettes wurde nach Le Sueur und Crossley (Diese Zeitschrift 1899, 2, 379) mittelst Aufsteigung im kapillaren Rohr bestimmt. Bei dem so bestimmten Schmelzpunkte ist noch ein Theil des Fettes ungeschmolzen, dieses schmilzt erst mehrere Grade höher. Die Verseifungszahl wurde mittelst der kalten Verseifungsmethode von Henriques, die Jodzahl mit Jodchlorid-Eisessiglösung bestimmt. Die flüchtigen Säuren wurden nach Ducleaux ermittelt.

Die erhaltenen analytischen Konstanten des Verf. (W.) sind im Vergleich mit den von von Itallie (I.), Thümmel (T.), Poleck (P.), Lewkowitsch (L.), Glenck (G.) und Roelofsen (R.) gefundenen folgende:

	Fett							Fettsäuren		
	I.	T.	P.	L.	G.	R.	W.	I.	L.	W.
Spec. Gew.	0,924 (15°)	—	—	—	0,942	—	—	—	—	—
Schmelzpunkt . . .	22° (28°)	21 bis 22°	21—22° (28°)	—	28°	—	22°	54 bis 55°	—	52—54°
Erstarrungspunkt .	—	—	—	—	10°	—	—	—	51,6 bis 53,2	—
Hehner'sche Zahl .	91,4	—	—	—	—	—	91,55	—	—	—
Verseifungszahl . .	230,0	—	—	221,5	—	—	215,3	—	—	—
Jodzahl	53,0	—	—	48,3	—	69,1	55,0	—	49,7 bis 50,9	58,9
Reichert-Meissl'sche Zahl . . .	—	—	—	—	—	—	9,0	—	—	—
Säurezahl	16,6	—	6,23	35,43	—	—	19,2	—	—	191,2 bis 192,0
Glyceringehalt . .	6,3 %	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Unverseifbares . .	—	—	—	—	—	—	3,12 %	—	—	—
Blausäuregehalt . .	—	0,047 %	0,03 bis 0,05 %	—	—	—	—	—	—	—

Die Fettsäuren bestehen nach von Itallie aus Oel-, Arachin-, Laurin-, Butter- und Essigsäure, nach Poleck die nichtflüchtigen aus 70 % Oel-, 5 % Palmitin-, 25 % Arachinsäure, die flüchtigen nur aus Essigsäure. Nach Verfasser bestehen die nichtflüchtigen aus 45 % festen und 55 % flüssigen Säuren (mit Jodzahl 103,2), die flüchtigen aus Essigsäure neben wenig Buttersäure. *A. Hasterlik.*

H. Bremer: Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl. — Pharm. Ztg. 1900, 45, 7—8.

P. Soltsien: Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl. — Pharm. Ztg. 1900, 45, 25—26.

Beide Mittheilungen sind rein polemischer Natur. *A. Hasterlik.*

Patente.

Thornton C. Graham, John H. Kellogg und **Willie K. Kellogg** in Battle Creek, Michigan: Verfahren zur Gewinnung des Oeles aus Nüssen. D.R.P. 109237 vom 10. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 582.

Die leicht gerösteten Nüsse werden, nachdem sie von ihrer Haut befreit worden sind, zu einer dicken, breiigen Masse zerrieben und letztere wird dann in einem Mischbehälter mit einer bestimmten Menge Wasser behandelt.

Das infolge seines geringeren specifischen Gewichts an die Oberfläche steigende Oel wird abgeschöpft und geklärt.

Actiebolaget Göteborgs Oljeraraffineri in Göteborg, Schweden: Verfahren zum Reinigen von Oelen. D.R.P. 108671 vom 3. August 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 399.

Das Verfahren besteht darin, dass die mit Alkalihydrat und Glycerin vermischten Oele unter Umrühren auf 100° erhitzt werden. Dabei scheiden sich neutrale Seifen ab, welche zu Boden sinken, sobald das Rühren aufhört. Das so gereinigte Oel lässt sich nun leicht filtriren. Bei billigen Oelen, deren Neutralfett bei der Verseifung reichliche Mengen Glycerin ausscheidet, werden die Oele mit soviel Alkalihydrat vermischt, dass bei der Verseifung Glycerin in einer Menge von wenigstens 5% des Gewichtes der abgeschiedenen Seifen frei gemacht wird, worauf die Mischung unter Umrühren auf 100° erhitzt wird.

Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden: Verfahren zur Herstellung brausender fetter Oele. D.R.P. 109446 vom 26. Juli 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 537.

Fette und Oele, z. B. Leberthran, Ricinusöl oder Olivenöl werden unter Abkühlung und Druck mit flüssiger Kohlensäure imprägnirt. Man erhält so ein kohlensaures, schäumendes Medikament von angenehmem, prickelndem Geschmack. Der Kohlensäuregehalt verhindert ausserdem noch das Verderben der Oele. *A. Oelker.*

Gebrauchsgegenstände.

Mineralöle.

C. Engler: Zur Geschichte der Bildung des Erdöls. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1900, **33**, 7—21.

Die von A. F. Stahl (Diese Zeitschrift 1899, **2**, 748) und neuerdings von G. Krämer und A. Spilker (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 286) aufgestellte Hypothese über die Bildung des Erdöls aus Diatomeen ist nach Ansicht des Verf. unhaltbar. Die Versuche der beiden letztgenannten Autoren sind zwar zweifellos richtig, besitzen aber keine Beweiskraft, da alle Pflanzen- und Thierfette in der Hauptsache gleiche Druckdestillate liefern. Verf. hat bereits früher gelegentlich mitgetheilt, dass er alle möglichen Sorten thierischer und pflanzlicher Fette und Oele in Petroleum verwandelt hat. Verf. vertheidigt dann, unter Anführung geologischer und chemischer Gründe, seine seit 10 Jahren vertretene Theorie, dass die Hauptquelle für das Erdöl die marine Fauna, insbesondere das aus niederen thierischen Organismen bestehende Plankton der Meere, gewesen ist. Massengräber solcher Organismen können sich durch zahlreiche Umstände bilden. Durch vulkanische Thätigkeit des Meeresbodens können ganze Buchten zeitweise vom Meere abgeschnitten und zu allmählicher Entwicklung einer specifischen Fauna durch Veränderung des Salzgehaltes des Wassers gezwungen werden, worauf beim plötzlichen Wiedereintritt des Seewassers das gesammte Leben getödtet wird. Ebenso findet an vielen Stellen der Ozeane kontinuirlich Eindringen von stark salzhaltigem Wasser in süsses und umgekehrt statt, wobei

viele Lebewesen zu Grunde gehen. Solche Erscheinungen lassen sich noch im Schwarzen und Rothen Meere verfolgen. Verf. führt eine Reihe ähnlicher Erscheinungen an, welche alle die Ansammlung von Kadavern an bestimmten Stellen veranlassen. Er erinnert dabei an die Berechnungen Szajnocha's, welche ersehen lassen, dass zur Bildung relativ grosser Petroleummengen nur verhältnissmässig kleine Quantitäten Thiersubstanz erforderlich sind. — Dass in einzelnen Fällen auch Diatomeenfett das Ausgangsmaterial abgegeben hat, ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen. Indessen kann keineswegs ein Wiederaufleben der geologisch unhaltbaren älteren Theorie einer Bildung des Petroleums aus Pflanzenresten in gewöhnlichem Sinne, d. h. aus pflanzlicher Zellstoffsubstanz, zugegeben werden, vielmehr muss auch die Erdölbildung aus Diatomeenfett einfach der vom Verf. aus chemischen Gesichtspunkten und experimentell begründeten Theorie eingereiht werden, wonach das Petroleum auf längst abgestorbene, vorwiegend marine Lebewesen zurückzuführen ist, deren stickstoffhaltige (event. auch Kohlenhydrat-) Substanz nach dem Absterben derselben sich relativ rasch zersetzte, während die Fettsubstanz als ein auch in ihren Uebergangsstadien zum Petroleum jedenfalls sehr beständiger Stoff sich in der Hauptsache erhielt, d. h. mit der Zeit durch Druck und Wärme oder auch durch Druck allein in Petroleum überging. In dieser Zweitheilung des chemischen Zersetzungsvorganges liegt der wesentliche Fortschritt gegenüber dem früheren unklaren Standpunkte hinsichtlich der Deutung einer Bildung von Petroleum aus Resten lebender Organismen, und darin besteht das Wesentliche des Chemismus der Theorie, welche auf Grund der Analogie des aus Kadavern gebildeten Leichenwachses und der Ueberführbarkeit der Fettsubstanzen in Petroleum durch Destillation unter Druck aufgestellt wurde und welche immerhin das Verdienst in Anspruch nehmen darf, für die Geologie eine plausible Erklärung der bis dahin unerklärten Thatsache gegeben zu haben, dass aus thierischen und manchmal auch pflanzlichen Resten eine so stickstoffarme, zumeist fast ganz stickstofffreie Substanz wie das Erdöl entstehen konnte. *C. A. Neufeld.*

Sigmund Stransky und **Alexander Gurwitsch:** Das Ragosin-Destillationsverfahren. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1900, 7, 68—73, 89—94 und 109—113.

Verff. geben zunächst einen Ueberblick über den Gedankengang, der dem Ragosin'schen Destillationsverfahren zu Grunde liegt. Sie führen aus, dass alle bisher existirenden Rohöldestillationssysteme, vom technischen Standpunkte betrachtet, unvollkommen sind. Die erhaltenen Produkte sind nicht rein; das Petroleum enthält zu leichte und auch zu schwere Antheile, trotzdem ist die Ausbeute an demselben keine vollständige. Die Schmieröle enthalten Zersetzungsprodukte. Es gab bisher auch kein Mittel, um die allerschwersten Antheile, die einen bedeutenden Werth repräsentiren, aus dem Rohöl zu gewinnen. Die Grundbedingung eines rationellen Systems der kontinuirlichen Destillation ist ein der Destillation paralleles Fraktioniren der Destillate ausserhalb des Apparates. Für die Konstruktion des Destillationsapparates hat Folgendes als Richtschnur zu dienen: Er muss bei denkbarster Einfachheit von möglichst grosser Produktivität sein; er muss des weiteren die äusserste Ersparniss an Heizmaterial gestatten und er darf endlich keine Zersetzungsprodukte liefern. Unter diesen Gesichtspunkten ist der Ragosin'sche Apparat entstanden. Die bei demselben bewirkte Einführung des Benzins als Destillationsagens giebt die Möglichkeit, das Rohöl fast vollständig bis auf einen geringen Rückstand von ungefähr 2 % abzudestilliren, welcher Rückstand durch anorganische Beimengungen, die das Rohöl stets begleiten,

und durch die zu hohe Dichte bedingt ist. Der Ragosin'sche Destillationsapparat mit fraktionirendem Dephlegmator liefert bei äusserster Verringerung des Heizmaterialaufwandes vollkommen reine Produkte bei höchster Ausbeute. Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe ist von keiner Koksausscheidung begleitet, im schlimmsten Falle sondern sich Spuren staubförmigen Kohlenstoffes ab. Damit ist wohl das Problem eines einfachen und rationellen Crackverfahrens als gelöst zu betrachten. — Verff. berichten sodann über einige praktische Resultate, welche das Verfahren geliefert hat. Aus 100 Theilen eines schweren Rückstandes (Goudron) resultirten:

43	Theile	Paraffinöl (spec. Gew. 0,906—0,908) von 21—35° C. Erstarrungspunkt
7	-	Solaröl
23	-	Petroleum (spec. Gew. 0,800—0,824), Flammpunkt 30—40° Abel
5	-	Benzin
15	-	Pech
7	-	Verlust.

Der Kohlenverbrauch betrug 10—12 %. — Wurde derart gearbeitet, dass das Paraffinöl aus dem Oberkessel, in welchem die Dämpfe gecrackt werden, in die untere Destillirblase zurücklief, so konnte die Petroleumausbeute wesentlich gehoben werden. Man erhielt dann aus 100 Theilen Goudron:

7—10	Theile	Benzin und Solaröl
65—70	-	Petroleum
ca. 10	-	Rückstand (Pech).

Die Destillation mit Benzin konnte soweit getrieben werden, dass die schwerste Fraktion einen ausgesprochenen Weich-Ceresin-Charakter hatte. — Im weiteren Verlaufe ihrer Ausführungen versuchen die Verff. auf Grund ihrer theoretischen Anschauungen, die indess auf praktischen Beobachtungen basiren, klarzulegen, welche Mängel dem Ragosin'schen Verfahren anhaften und in welcher Richtung eine Beseitigung derselben vielleicht denkbar wäre. Da diese Ausführungen rein technischer Natur sind, so verweisen wir Interessenten auf die Originalarbeit. *C. A. Neufeld.*

R. Wischin: Ueber das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1900, 7, 73—75.

Das Lamansky-Nobel'sche Viskosimeter wurde nach den Vorschlägen Singer's verbessert und stellt nach Ansicht des Verf. in seiner neuen Gestalt den besten Viskositätsapparat vor. Trotz der anscheinend komplicirten Konstruktion ist die Arbeitsweise eine höchst einfache; einen besonderen Vortheil bildet der Umstand, dass sich jede beliebige Temperatur bis zu 80° C. lange Zeit hindurch ohne Mühe herstellen und erhalten lässt. Eine sehr vortheilhafte Abänderung ist die bedeutend handlichere und stabilere Aufstellung in einem Dreifuss, an welchem zugleich der kleine Dampfkessel angebracht ist. Durch den Ersatz des Verschlussschiebers durch einen Stift ist jetzt ein sicher funktionirender und leicht auslösbarer Verschluss hergestellt; ferner ist der neue Apparat infolge der Konstruktion des unteren Verschlussstückes (hohler Messingzapfen mit Gewinde, welches in seinem untersten Theile zu einer sechseckigen Mutter ausgebildet ist und infolgedessen leicht abgeschraubt werden kann) und des grösseren Durchmessers des Oelgefässes, sowie auch des Ersatzes der Ueberwurfsmutter durch einen Deckel behufs Reinigung leicht zugänglich. Durch diese Anordnung erscheinen die Nachtheile des älteren Apparates beseitigt. — Das lange Thermometer ist durch ein specielles Stabthermometer ersetzt, welches nur an dem obersten, aus dem Apparate ragenden Theile eine Theilung trägt. Da der Ausfluss immer unter konstantem Drucke

(200 mm) stattfindet, kann der Apparat unter allen Umständen so voll wie möglich gefüllt werden, wodurch eine Niveaumarke überflüssig ist. Durch das grosse Gewicht des mit Wasser und Oel gefüllten Viskosimeters wird eine grosse Stabilität erzielt. — Zur Füllung empfiehlt sich, stets ein abgemessenes, auf 49°—50° vorgewärmtes Oelquantum zu nehmen, so dass das Oelgefäss beinahe voll gefüllt wird. Das beim alten Apparate lästig empfundene Verlegen der Ausflussöffnung durch zu Boden sinkende Verunreinigungen aus dem Versuchsöle wird beim neuen Apparate durch ein kuppenförmiges Verschlussstück kompensirt. Uebrigens sollten zu Viskositätsbestimmungen stets nur klare oder filtrirte Oele benutzt werden. Bei der Aichung des Apparates müsste sowohl auf genaue Einhaltung der Abmessungen und Entfernungen gesehen, als auch der Koëfficient für Wasser bestimmt werden, wobei es sich empfehlen dürfte, für 100 ccm Wasser von 50° C. eine Ausflusszeit von 50 Sekunden zu wählen. Die Ausflussöffnung müsste platinirt werden und, um den Apparat auch für Viskositätsbestimmungen über 100° brauchbar zu machen, könnte nahe des Bodens des Wassergefässes ein geschlossenes Rohr angebracht werden, welches gestatten würde, das Bad — in diesem Falle schweres Mineralöl — mittelst einer Flamme auf eine hohe Temperatur zu bringen; auch könnte ein Dampfbad (Anilin etc.) wie beim von Holde abgeänderten Engler'schen Viskosimeter Verwendung finden. *C. A. Neufeld.*

K. W. Charitschkow: Genauigkeit der Wassergehaltsbestimmung in Erdölen. — Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899, **14**, 259; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 91.

Zur Ermittelung, ob die Bestimmung des Wassergehaltes schwerer Erdölsorten durch Verdünnen derselben mit Benzin oder Petroleum und Absetzenlassen des Wassers genügend genau ist, unterwarf Verf. die gleichen Erdölsorten einer fraktionirten Destillation und beobachtete den Wassergehalt der Destillate; die Ergebnisse waren ziemlich übereinstimmend, nur gab die Destillation fast durchweg etwas kleinere Zahlen als die mechanische Trennung. Verf. schliesst daraus, dass das Erdöl nur mechanisch beigemengtes und kein chemisch gebundenes Wasser enthält, sonst würde sich letzteres erst bei der Destillation abscheiden und die Resultate gegenüber der mechanischen Trennung vergrössern. *C. A. Neufeld.*

K. W. Charitschkow: Ueber die Säureprobe beim Petroleum aus Grosny. — Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899, **14**, 256; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 91.

Verf. untersuchte Petroleum aus Grosnoer Erdöl nach den amtlichen Vorschriften mittelst Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,53; die Verfärbung der Säure wurde mit der von der Bakuer technischen Gesellschaft vorgeschlagenen Normalfarbflüssigkeit verglichen. Es erwies sich, dass die Farbe des Auszuges sich mit der Temperatur nur wenig ändert, und dass die Verfärbung der Säure in gar keinem Zusammenhange zur Farbe des Petroleums steht. Während die lichteren Leuchtöle aus Baku auch weniger verfärbte Säureauszüge geben, ist dies beim Grosnoer Leuchtöl nicht der Fall. Auch die Bildung harziger Verdickungen nach der Säureeinwirkung lässt sich oft bei hellen Säureauszügen bemerken, fehlt dagegen zuweilen bei dunkelen. Verf. ist der Meinung, dass diejenigen Petrole bei der Säureprobe grössere Harzverdickungen ergeben, welche mit Alkali schlecht gereinigt worden sind; er führt also diese Verdickungen auf das Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen im Petroleum zurück. Die Verfärbung der Säure soll aber aller Wahrscheinlichkeit nach von der Anwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Naphten- und Terpenreihe herrühren. *C. A. Neufeld.*

K. W. Charitschkow: Ueber den Nachweis von Verfälschungen in Erdölrückständen. — Trudy bak. otd. imp. russk. techn. obschtsch. 1899, **14**, 251; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 94.

Verf. ist der Ansicht, dass der Nachweis der Verfälschungen in Erdölständen mittelst der fraktionirten Destillation in kleinen Laboratorien und bei der Prüfung von Schiffsladungen wegen Mangel an Apparaten undurchführbar ist. Er versuchte daher die von anderen Forschern schon probirte Trennung der Einzelbestandtheile dieser Rückstande auf kaltem Wege durch Lösungsmittel. Er untersuchte die Einwirkung von 91,5° Aethylalkohol, wasserfreiem Aceton und von einem Gemisch von Amyl- und Aethylalkohol auf die Erdölfraktionen. Am charakteristischsten zeigte sich das Verhalten des Aethylalkohols, welcher mit gleichen Raumtheilen der untersuchten Flüssigkeit 40 Minuten lang geschüttelt wurde. Dabei lösten sich:

	Spec. Gew.	Gelöst
Von bis 50° siedendem Benzin	0,659	42 %
Zwischen 50° und 60° siedendem Benzin	0,666	38 -
Bis 90° siedendem Benzin	0,6966	28 -
Erdöl aus Grosny	0,908	4 -
- - Baku	0,867	2 -
Petroleum aus Baku	0,8236	6 -
- - Grosny	0,8176	9 -
Petroleumdestillat	0,8222	8 -
Schwerbenzin	0,7513	16 -
Erdölrückständen aus Grosny	0,9185	10 -
- - -	0,9355	6 -
- - -	0,9445	1 -
- - Baku	0,914	1 -
Oeldestillationsrückständen aus Baku	—	ca. 0,5 -

Während in allen diesen Fällen eine nachherige Trennung der beiden auf einander wirkenden Flüssigkeiten in eine Alkohol- und eine Kohlenwasserstoffschicht erfolgt, verhalten sich Gemische von 1 Theil Schwerbenzin mit 1 oder 2 Theilen Oelgoudron (Rückstand der im Vakuum durchgeführten Schmieröldestillation) vom spec. Gew. 0,922 dem Aethylalkohol gegenüber ganz anders: Es findet auch nach längerem Stehen keine Trennung der Schichten statt, man bemerkt nur eine bedeutende Abscheidung von Asphaltpartikeln an den Wandungen. Da die hauptsächlichste Verfälschung der Petroleumdestillationsrückstände eben solche Gemische von Schwerbenzin mit Oelgoudron ausmachen, könnte also Aethylalkohol zur Erkennung dieser Verfälschungen dienen. Eine Verfälschung des Erdöls und der Erdöldestillationsrückstände mit den Säureabfällen der Petroleumreinigung hält Verf. für höchst unwahrscheinlich, weil die Säureabfälle weder im Erdöl, noch in Kohlenwasserstoffen überhaupt löslich sind. *C. A. Neufeld.*

Rudolf Wischin: Die russische Erdölindustrie am Anfange unseres Jahrhunderts. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 313—318.

Nach eingehenden Mittheilungen über die Entwicklung und den Betrieb der russischen Erdölindustrie giebt Wischin schliesslich eine Uebersicht über die Produkte der Bakuer Industrie; dieselben kommen unter folgenden Namen in den Handel: **Benzin**, zwei Sorten. Die leichtere hat ein spec. Gew. von unter 0,715 bei 15° C. und darf bei der Destillation aus einem Glaskolben mit Glinsky-Dephlegmator bis 100° höchstens 5 % Rückstand hinterlassen. Die schwere Sorte soll über 45° zu sieden beginnen und hat das spec. Gew. 0,720 — 0,730. Kerosin (Petroleum), spec. Gew. 0,826 — 0,828,

Abel-Test mindestens 28°, zeigt auf dem Engler'schen Kolorimeter eine Minimalfarbe 2,5 und hinterlässt beim Destilliren bis 270° höchstens 20 % Rückstand. Aschegehalt im Maximum 10 mg bei Veraschung von 1000 g Kerosin. Die Leuchtkraft ist eine bedeutende und die Flammendepression so gering, dass die Flamme eines gewöhnlichen 10'''-Brenners in 10 Stunden kaum 10—15 % an Leuchtkraft verliert. Solaröl, spec. Gew. 0,881—0,892, mit einem Entflammungspunkt in der offenen Schale von mindestens 125° C. Gasöl, ist ein Gemisch der minderwerthigsten Destillationsprodukte, bildet ein werthvolles Material für die Leuchtgaserzeugung. Spec. Gew. 0,878—0,895; Entflammungspunkt mindestens 75° auf dem Martens-Pensky-Apparate. Spindelöl, leichteste Marke von Schmieröl. Spec. Gew. 0,896—0,900. Der Entflammungspunkt soll, in der offenen Schale bestimmt, über 150° C. betragen, um eine Garantie für die Feuersicherheit bei Anwendung in Spinnereien zu gewähren. Ist sehr kältebeständig und erstarrt noch nicht bei — 15° C. Als Kriterium für die Abwesenheit harziger Produkte muss die Farbe hellgelb sein. Die Zähflüssigkeit beträgt nach Engler im Mittel 2,8 bei 50°. Maschinenöl, spec. Gew. 0,905—0,912; Zähflüssigkeit nach Engler 6—6,5 bei 50°; Entflammungspunkt mindestens 180° (offener Test); Stockpunkt unter — 10° C. Es wird verhältnissmässig helle Farbe verlangt (mindestens 16 mm auf dem Stammer-Engler'schen Kolorimeter). Cylinderöl, spec. Gew. 0,911—0,917; Entflammungspunkt über 210° (offener Test); Viskositätszahl nach Engler 12—15 bei 50°; Stockpunkt mindestens + 5° C. Dient ausschliesslich zur Cylinderschmierung. Masut, dunkle Destillationsrückstände, deren spec. Gew. meist zwischen 0,912 und 0,915 schwankt. Bei Verwendung als Heizmaterial verlangt man einen Flammpunkt über 80° C. (offener Test). Goudron, ganz schwere Destillationsrückstände, deren spec. Gew. zwischen 0,930 und 0,940 liegt. *C. A. Neufeld.*

A. Nikitin: Beiträge zur sanitären Beurtheilung des verkäuflichen Petroleums. Eine Untersuchung des Petroleums in Jurjew ausgeführt im hygienischen Institute der Universität Jurjew. — Westnik obschtschestwennoi, sud. i prakt. medizinyi, 1899, 195—218.

Der erste Abschnitt der Arbeit enthält Geschichtliches über Petroleum und Angaben über die Produktion desselben in verschiedenen Ländern. Nach Mendelejeff sind im Ganzen von 1859—1895 nicht weniger als 8000 Millionen Pud Naphta aus der Erde gewonnen. Die Hauptpunkte der Naphtagewinnung sind Baku auf der Apscheron'schen Halbinsel und Pennsylvanien. In den Quellgebieten der genannten Halbinsel war im Jahre 1893 nach der Berechnung eines Ingenieurs noch ein Vorrath von 8240 Millionen Pud Naphta; in Amerika könnte aber schon nach 5—10 Jahren eine Erschöpfung der Naphtaquellen eintreten. Im zweiten Abschnitte werden die Darstellungsmethoden des Petroleums, seine physikalischen Eigenschaften und seine chemische Zusammensetzung dargelegt. Verf. führt die Versuche Uwaroff's an, welche die Ansicht Rubners, dass beim Verbrennen in der Lampe die leichteren Kohlenwasserstoffe zuerst verbraucht werden, widerlegen. Uwaroff nahm ein Gemisch von Pyronaphta (spec. Gew. 0,850 bei 20° C.), oder auch Schmieröl (spec. Gew. 0,898 bei 19° C.) mit Benzin (spec. Gew. 0,694); die Hälfte dieses Gemisches wurde durch einen Docht ausgesogen; das spec. Gew. der zurückgebliebenen Hälfte glich dem ursprünglichen. Dasselbe Ergebniss hatte der Versuch mit dem Brennen eines Gemisches von 0,855 spec. Gew. in der Lampe; während der ganzen Versuchszeit war die Flamme eine gleichmässige; das spec. Gew. der übriggebliebenen Hälfte glich dem anfänglichen. Uwaroff erklärt dies dadurch, dass das Petroleum eigentlich kein Gemisch sei, sondern

eine gegenseitige Auflösung der schwereren Kohlenwasserstoffe in den leichteren und der leichteren in den schwereren vorstelle. Uwaroff hat die Menge der leichteren Kohlenwasserstoffe im Petroleum derart zu bestimmen versucht, dass er das Petroleum durch einen Docht aus einem Gefässe in ein anderes, niedriger stehendes, sich hinübersaugen liess. Das auf diese Weise gewonnene Petroleum „unterscheidet sich von dem anfänglichen nach den physikalischen Eigenschaften sehr scharf: das Gesammtgewicht verringerte sich, infolge der Verdunstung der leichteren Bestandtheile; das Oel wurde durchsichtiger, da der Docht in seiner Eigenschaft eines Filters die suspendirten Stoffe zurückbehalten hatte; der Dichroismus war vermindert, da das hinübergeleitete, einer starken Verdunstung ausgesetzt gewesene Petroleum aus Kohlenwasserstoffen bestand, die sich weniger von einander durch das spec. Gew. unterschieden; während das zum Versuche genommene Petroleum anfänglich einen scharfen Geruch besass, so zeigte das hinübergesogene einen weniger scharfen, da aus letzterem jetzt bei derselben Temperatur eine geringere Menge Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigten; es wurden erhöht infolge der Verdunstung der leichteren Kohlenwasserstoffe: das spec. Gew. z. B. von 0,815—0,822 bis auf 0,827—0,832 und der Entflammungspunkt z. B. von 17,5—28° C. bis auf 29—39° C.". Uwaroff hat auf Grund seiner Versuche folgende Norm aufgestellt: Befriedigende Petroleumsorten dürfen bei dem beschriebenen Hinüberleiten bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (bis 20° C.), im Falle ihr spec. Gew. unter 0,835 ist, nicht über 2 % an Gewicht verlieren und ihr spec. Gew. darf sich nicht mehr als um 2 Aräometertheilstriche ändern. Zudem verlangt Uwaroff von einem guten Petroleum, dass es ein spec. Gew. von nicht weniger als 0,840 besitze. Nikitin deutet darauf hin, dass die Uwaroff'sche Petroleumprüfungsart noch nicht ganz so ausgearbeitet ist, um allen wissenschaftlichen Anforderungen genügen zu können; z. B. ist nicht die Wirkung der Temperatur und des Barometerdruckes bei diesem Verfahren geprüft worden. Der dritte Abschnitt handelt von der Bedeutung der Petroleumbeleuchtung in sanitärer Hinsicht. Je niedriger der Entflammungspunkt, d. h. je mehr leichte Kohlenwasserstoffe im Petroleum enthalten sind, desto grösser ist die Feuersgefahr, desto mehr entwickeln sich gesundheitsschädliche Gase beim Brennen der Lampen, wobei die Temperatur des Petroleums in der Lampe um 10—15° die Zimmertemperatur übersteigen kann. Chlopin hat bei einer Zimmertemperatur von 15,7—18° C. eine Temperaturerhöhung des Petroleums in den sogenannten Gastzimmerlampen mit Metallreservoiren bis 40,4—41° C. festgestellt. Verf. sagt, dass mit Recht von den verschiedensten Autoren auf die Nothwendigkeit hingewiesen wird, dass die Regierungen aller Staaten verlangten, dass das verkäufliche Petroleum einen Entflammungspunkt von 40° C. besässe. Verf. hat 105 Petroleumproben untersucht nach den gebräuchlichen Methoden; die Beschreibung der angewandten Untersuchungsmethoden bildet den Inhalt des vierten Abschnittes. Der fünfte Abschnitt enthält die Ergebnisse der Untersuchung der 105 Petroleumproben, die aus den verschiedensten Klein- und Grosshandlungen Jurjews genommen wurden. Das spec. Gew. der Proben schwankte zwischen 0,819 und 0,826 und vertheilte sich folgendermaassen:

0,819	0,820	0,821	0,822	0,823	0,824	0,825	0,826
9,5 %	25,7 %	23,8 %	9,5 %	16,2 %	8,6 %	5,7 %	0,9 %

Der Entflammungspunkt schwankte von 30° (0,95 %) bis 38,5° (1,9 %); die Mehrzahl der Proben — 62,8 % — besass einen Entflammungspunkt von 32—33° und nur 12,45 % der Proben von 35°. Schwefelsäure hat der Verf. nicht gefunden. Farbe und Geruch waren in allen Proben normal; 6,6 % der Proben zeigten Verun-

reinigungen. Die von Uwaroff angegebene Untersuchungsmethode hat Verf. nur bei 10 Proben angewandt. Uwaroff hat zum Erforderniss gemacht, dass 120 g Petroleum in nicht mehr als 1½ Stunden durch den Docht hinübergeleitet sein müssen. Verf. hat aber bei 6 Proben in der angegebenen Zeit nur 90—100 g sich hinübersaugen gesehen; bei den übrigen 4 Proben wurden 120 g nicht mal in 4 Stunden hinübergesogen. Bei der weiteren Untersuchung hat Verf. daher die letzteren 4 Proben ausser Acht gelassen. Die Ergebnisse der Untersuchung der 6 ersteren Proben nach Uwaroff waren kurz folgende: Das spec. Gew. war von 0,820—0,825 auf 0,825—0,830, der Entflammungspunkt von 31,5 bis 33° auf 40—48° gestiegen; der Gewichtsverlust betrug 5,8—8,5 %. Die physikalischen Eigenschaften waren fast dieselben geblieben. In Anbetracht der geringen Zahl der Untersuchungen enthält sich Verf. aller Schlussfolgerungen über die Untersuchungsmethode, will aber in der nächsten Zeit diese ganze Methode einer eingehenden Prüfung unterziehen. — Zum Schluss weist Verf. auf Grund seiner, sowie anderer Untersuchungen darauf hin, dass der in Russland nach dem Gesetze von 1886 bestimmte und durch die Instruktion vom Jahre 1898 ebenso gelassene Entflammungspunkt von 28° C. viel zu niedrig ist. Er ist um 4—7° niedriger als das verkäufliche Petroleum ihn besitzt, und dieser Umstand kann nicht zur Verbesserung, vielmehr eher zur Verschlechterung der sanitären Eigenschaften des so nothwendigen Produktes beitragen. *A. Rammul.*

Carl Dziewonski: Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 343—345.

Die untersuchten Oele entstammen neuen Quellen; die nachstehenden Angaben stellen das Mittel viermaliger Untersuchungsergebnisse der Rohöle dar.

Vorkommen	Schachttiefe m	Farbe	Spec. Gew. (15°)	%-Gehalt an Leichten Oelen bis 150°	Petroleumdestillaten 150°—300°	Schweren Oelen über 300°	Koks	Verluste	
Potok	582	grünlich schwarz	0,8168	32,8	36,9	25,1	3,4	1,8	5,2
Równe	507	grünlich schwarz	0,8377	28,2	31,6	33,1	4,3	2,8	7,1
Kobylanka	—	hellgrün	0,8380	17,9	38,9	38,8	2,6	1,8	4,4
Bóbrka	480	grünlich schwarz	0,8505	22,5	30,1	39,4	5,3	2,7	8,0
Krościenko wyżne	—	grünlich schwarz	0,8611	12,0	34,5	45,9	4,7	2,9	7,6
Schodnica	517	grünlich schwarz	0,8626	13,5	39,1	41,0	4,4	2,0	6,4
Pereprostyna bei Schodnica	—	grünlich schwarz	0,8719	16,0	34,3	41,8	4,9	3,0	7,9
Krościenko niżne	464	grünlich schwarz	0,8829	9,8	34,0	48,0	5,9	2,3	8,2
Iwonicz	240	rothbraun	0,8835	14,0	40,2	35,4	7,7	2,7	10,4
Bóbrka	120	rothbraun	0,9010	Spuren	38,5	52,4	6,7	2,4	9,1

Die bei der Temperatur von 150—300° erhaltenen Destillate, die das rohe Petroleum repräsentiren, reinigte man mittelst konc. Schwefelsäure und Natronlauge und untersuchte sie dann bezüglich Dichte, Entzündungstemperatur (Abel-Test) u. s. w. Die Ergebnisse waren folgende:

Vorkommen des Rohöls	Ausbeute an Roh-petroleum %	Ausbeute an gereinigtem Petroleum %	Spec. Gew. des gereinigten Petroleums	Abel-Test
Potok	36,9	33,1	0,8174	26°
Równe	31,6	30,0	0.8247	23°
Kobylanka	38,9	35,7	0,8146	22°
Bóbrka (480 m)	30,1	26,0	0,8243	23,5°
Krościenko wyżne . . .	34,5	31,0	0,8244	41°
Schodnica	39,1	36,9	0,8215	21°
Pereprostyna	34,3	30,5	0,8313	28°
Krościenko niżne . . .	34,0	31,0	0,8382	28°
Iwonicz	40,2	37,9	0,8334	30°
Bóbrka (120 m)	38,5	36,3	0,8275	36,5°

C. A. Neufeld.

Clifford Richardson: Ueber Texas-Petroleum. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1900. **19**, 121—123.

1. Corsicana-Oel.

Das Rohöl giebt beim Destilliren bei 25 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion		%	Farbe	Spec. Gew. bei 20° C.	Brechungsindex bei 20° C.
Rohöl		—	dunkel rothbraun mit grüner Fluorescenz	0,8457	—
Fraktion	53°— 90° C.	6,2	farblos	0,7611	1,423
	90°—118° -	7,4	-	0,7829	1,436
	118°—151° -	10,4	-	0,8018	1,447
	150°—175° -	10,8	-	0,8187	1,458
	175°—180° -	5,0	-	0,8368	1,464
(beginnende Zersetzung)					
Rückstand		50,8	rothbraun	0,8968	—
Verlust		5,4	Paraffin	—	—

Das Rohöl zeigte 35,6° Baumé und entflammte bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Sour-Lake-Oel.

Das Rohöl giebt, nach Entfernung des Wassers, beim Destilliren bei 25 mm Druck folgende Fraktionen:

Fraktion		%	Farbe	Spec. Gew. bei 20° C.	Brechungsindex bei 20° C.
Rohöl		—	rothbraun mit grüner Fluorescenz	0,9458	—
Fraktion	100°—150° C.	6,6	hellgelb	0,8693	1,47[illegible]
	150°—170° -	12,7	hell grünlichgelb	0,8957	1,4[illegible]
	170°—175° -	2,6	-	0,9056	1,50[illegible]
Rückstand		78,1	rothbraun, sehr zähe	—	—

Das Rohöl (wasserhaltig) zeigt 18,0° Baumé und entflammt bei 118° C.

Nach Ansicht des Verf. scheinen beide Oele desselben Ursprungs zu sein, nur hat das letztere infolge seiner weniger tiefen Lage einen höheren Gehalt an asphaltartigen Bestandtheilen. Beide Oele sind von den Oelen des Ostens und des Westens ganz verschieden. — Unter Hinweis auf Krämer und Spilker's (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 286) kürzlich erschienene Abhandlung theilt Verf. mit, dass in dem ölführenden Sande in Texas Reste von Foraminiferen gefunden werden, wie auch die Miocänschichten in Kalifornien Reste von Bacillariaceen in grosser Menge enthalten. *C. A. Neufeld.*

Clifford Richardson: Petroleum vom Olinda-Feld in Kalifornien. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, **19**, 123—124.

Die Destillation dieses Oeles ergab folgende Resultate:

Fraktion	Farbe	Destillat %	Spec. Gew. bei 25° C.	Brechungsindex bei 25° C.
Bei atmosphärischem Druck				
35°—135° C. . . .	farblos	2,4	0,7880	1,423
135°—175° - . . .	rosa	8,2	0,8319	1,435
Bei 25 mm Druck				
40°—100° C. . . .	grün	4,2	0,8745	1,455
100°—150° - . . .	dunkelroth	10,4	0,9195	1,478
150°—165° - . . .	desgl.	7,0	0,9547	1,496
Beginn der Zersetzung				
Rückstand	—	66,4	—	—
Verlust	—	1,4	—	—

Das Rohöl ist von brauner Farbe, besitzt ein spec. Gew. von 0,9393 bei 20° C., 19,5° Baumé und entflammt bei 26° C.

Das Oel scheint zur Raffinirung unbrauchbar zu sein. *C. A. Neufeld.*

E. Cecchi-Mengarini: Ueber einige italienische Erdöle. — Gazz. Chim. Ital. 1899, **29**, I, 460.

Die untersuchten Petroleumarten stammten aus den Bergwerken von Salsomaggiore, Ozzano, Taro (Parma) und aus denen von Vallico (Piacenza). Die Proben wurden nach dem Verfahren von A. Riche und G. Halphen (Journ. Pharm. Chim. 1894, [5], **30**, 289) der fraktionirten Destillation unterworfen und die von 10 zu 10° übergehenden Fraktionen gesammelt. Von jeder Fraktion wurde die Dichte und die Löslichkeit in einem Gemische von gleichen Theilen wasserfreiem Chloroform und Alkohol (93°) bestimmt. Man wägt genau 4 g von jeder Fraktion ab und tröpfelt darauf aus einer Bürette die Chloroform-Alkohol-Mischung, bis die Mischung klar wird, d. h. alles Petroleum von dem Chloroform-Alkohol aufgenommen wird.

Verf. prüfte die Fraktionen, welche zwischen 150° und 270° überdestilliren, sowie das Petroleum, welches man für die Beleuchtung verwendet. Aus den mitgetheilten Analysen ergiebt sich, dass in dem italienischen Petroleum die Menge der Fraktionen zwischen 150° und 270° beinahe konstant ist, indem sie im Durchschnitt ungefähr 39,1 % des Rohpetroleums ausmacht. Diese Menge Leuchtöl ist nahezu der der russischen Petroleumarten gleich, welche 35 % Leuchtöl liefern. Die Dichten der Fraktionen der italienischen Petroleumarten von 10 zu 10° sind zwischen 150 und 270° gewöhnlich nur wenig höher als bei dem russischen Petroleum und die

Löslichkeit der einzelnen Fraktionen in der Chloroformalkoholmischung weicht nur wenig von der Löslichkeit der entsprechenden Fraktionen der russischen Petroleumarten ab, so dass man die italienischen Erdölsorten als den russischen gleichwerthig bezeichnen kann. *G. Paris.*

Richard Kissling: Die Erdöl-Industrie im Jahre 1899. — Chem.-Ztg. 1900, **24**, 605—607.

Patente.

Wilh. Stelzer in Deutsch-Wilmersdorf und **Paul Opitz** in Berlin: Verfahren zur Reinigung von Petroleum. D.R.P. 106 516 vom 16. Februar 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 61.

Das Verfahren besteht darin, dass man das zu reinigende Petroleum mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Oelen versetzt, welche die Eigenschaft haben, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und denselben an andere Körper wieder abzugeben, und darauf Luft in dieses Gemisch einleitet. Der Sauerstoff der letzteren wird durch die betreffenden Oele auf die im Petroleum enthaltenen Verunreinigungen übertragen, wodurch diese verharzt werden. Die gebildeten Harze werden mit Natronlauge oder koncentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelt und so entfernt.

Charles Henry in Paris: Verfahren zur Reinigung von Petroleum. D.R.P. 107 239 vom 10. November 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 161.

Das Verfahren besteht darin, dass man das Petroleum mit einer Lösung von Kaliumplumbit, welch' letzteres man leicht durch Erhitzen von Kalilauge mit Bleioxyd erhält, tüchtig schüttelt, dekantirt und das Produkt eventuell noch einer Nachreinigung mittelst Ozon oder äquivalenten Oxydationsmitteln unterwirft.

Ernst Eckstein aus Fulda, z. Z. in Würzburg: Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen. D.R.P. 108 781 vom 28. Januar 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 449. —

Das neue Brennöl wird in der Weise hergestellt, dass man Petroleum für sich oder im Gemisch mit Rüböl, eventuell nach erfolgter Klärung, mit geringen Mengen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff versetzt.

Gegenüber den bekannten Brennölen zeichnet sich das auf diese Weise hergestellte Oel, ausser durch Billigkeit und sparsames Brennen dadurch aus, dass es vollkommen geruchlos und nicht explosiv ist. *A. Oelker.*

Papier und Gespinnstfasern.

B. S. Summers: Mikroskopische Erkennung einiger gebräuchlicher Fasern. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, **18**, 989—990.

Zur Aufhellung und besseren Erkennung der einzelnen Fasern kocht der Verf. das Untersuchungsobjekt mit einer 2%-igen Natronlösung, suspendirt es nach dem Auswaschen in Wasser und leitet dann Chlor durch die Masse, bis die Faser gebleicht ist. Die mikroskopische Untersuchung wird am besten bei künstlichem Licht und mit Hülfe der Polarimeter ausgeführt. *A. Hebebrand.*

Edm. Jandrier: Chemische Kennzeichen der vegetabilischen Fasern. — Ann. chim. anal. 1899, **4**, 337—338.

Verf. gründet sein Verfahren darauf, dass die Cellulose durch Schwefelsäure in Verbindungen aldehydartiger Natur übergeführt wird, welche mit Phenol bekannte Farbenreaktionen liefern. Will man also von der mikroskopischen Prüfung eines Gewebes absehen, so hat man folgendermaassen zu verfahren: Die Probe wird sorgfält

gewaschen und hierauf 1/2 Stunde lang mit Schwefelsäure von 20° B. auf kochendem Wasserbade behandelt. Um das Vorhandensein von Umwandlungsprodukten der Baumwolle in dieser schwefelsauren Lösung nachzuweisen, werden 1—2 ccm derselben und etwas reine, koncentrirte nitritfreie Schwefelsäure zu Resorcin etc. gebracht; entsteht mit Resorcin eine orange, mit α-Naphtol eine violette Färbung, so enthält das Gewebe Baumwolle. Dieser Nachweis gelingt sogar in gefärbten Stoffen, und kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, wenn Vergleichslösungen vorliegen.

J. Mayrhofer.

Farben.

O. Roessler: Nachweis von Arsenik in Tapeten. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 240.

Ein etwa 2 qcm grosses Stückchen der zu prüfenden Tapete wird aufgerollt, in einer Platinspirale, wie solche zur Spektralanalyse benutzt werden, in den oberen Oxydationsraum der Bunsen-Flamme gebracht und die flüchtige arsenige Säure auf der Aussenseite einer glasirten, mit kaltem Wasser gefüllten Porzellanschale aufgefangen. Die arsenige Säure bildet auf der Unterseite der Schale einen kaum sichtbaren matten Anflug, der mit einem Tropfen Silbernitratlösung befeuchtet wird. Bläst man dann Luft über einen mit Ammoniak benetzten Glasstöpsel darauf, so entsteht ein gelber Fleck von Silberarsenit, der sich in darauf getropftem Ammoniak löst. Diese Methode übertrifft an Einfachheit die Marsh'sche Probe und beansprucht unbeschadet ihrer Empfindlichkeit nur wenige Minuten. (Bezüglich der Technik vergl. Bunsen, Flammenreaktionen, Heidelberg bei G. Köster.) *C. Mai.*

Metalllegierungen und Metallgeräthe.

C. Fraenkel: Ueber die Gesundheitsschädlichkeit von Kinderspielwaaren — Puppengeschirren — mit hohem Bleigehalt. — Vierteljahresschr. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw. 1900, [3], **19**, 319—326.

Verf. veröffentlicht ein Gutachten, das er auf Grund chemischer Analysen und von Thierversuchen über die Frage abgegeben hat, ob die von einem Fabrikanten F. W. G. in N. hergestellten Spielwaaren, insbesondere die als Ess-, Trink- und Kochgeräthe für die Puppenstube dienenden Stücke wegen ihres hohen Bleigehaltes von 35 — 40% zu beanstanden und nach § 1 des Gesetzes vom 25. Juni 1887 zu verbieten seien. Nach Ansicht des Verf. spitzt sich die Frage nach der zutreffenden Beurtheilung dieser Fabrikate dahin zu, ob ihnen eine gesundheitswidrige Beschaffenheit zuerkannt werden muss oder nicht.

Die angestellten Versuche sollten zeigen, welche Bleimengen unter wechselnden Bedingungen in Lösung übergehen und ob letztere bei Thieren Vergiftungserscheinungen hervorrufen.

Es wurden dazu ausschliesslich neue Geschirre der grössten gangbaren Sorte benutzt und bei höherer Temperatur mit saueren Speisen und Getränken gefüllt aufbewahrt. Es gingen dabei folgende Bleimengen in Lösung: 63,5 g Pflaumenmus bei 60—70° in 24 Stunden 1,7 mg; 64 g Pflaumenmus bei dauernder Einwirkung bei 20° 1,02 mg; 22,9 g Apfelmus bei dauernder Einwirkung von 60—70° 1,36 mg; 24,9 g desgleichen 0,34 mg; 29,9 g Apfelsinenmus bei 60—70° 1,36 mg; 28,1 g desselben bei 20° 0,958 mg; 53,6 g 4%-ige Essigsäure bei 60 — 70° 1,7 mg; 53,5 g derselben bei 20° 1,36 mg; 25,5 g sauere Milch bei 60—70° und bei 20° Spuren; 15,8 g Tokayerwein bei 60—70° 0,68 mg; 14,6 g desselben bei 20° 0,68 mg. Ferner wurden 50 ccm 4%-iger

Essigsäure in 5 Gefässen der gleichen Sorte bei Zimmerwärme stehen gelassen und alle 24 Stunden eine Probe untersucht; es fanden sich: Nach 24 Stunden 1,21 mg, nach 2 Tagen 1,36 mg, nach 3 Tagen 1,32 mg, nach 4 Tagen 1,45 mg und nach 5 Tagen 1,52 mg Blei.

Verf. kommt auf Grund seiner Versuche und im Anschluss an ähnliche Beobachtungen von Gärtner (Diese Zeitschrift 1900, **3**, 297) zu folgenden Schlüssen:

1. Vergiftungen durch den Gebrauch von Ess-, Trink- und Kochgeschirren aus Bleizinnlegirungen sind bisher nur in wenigen Fällen, bei Kindern nur einmal beobachtet worden;

2. die G.'schen Fabrikate sind nicht als derartige Geräthe, sondern als Spielwaaren anzusehen, die bei Herstellung und Aufbewahrung von Speisen und Getränken für den menschlichen Genuss keine Verwendung finden;

3. wenn dies doch einmal geschieht, so gehen selbst unter den ungünstigsten Umständen nur sehr geringe Bleimengen in Lösung;

4. letztere sind bei einmaliger Aufnahme sicher unschädlich;

5. ein fortgesetzter Genuss findet niemals statt;

6. auch ein solcher scheint nach dem Ergebniss der Thierversuche unbedenklich zu sein. Diesen Waaren kommt daher eine gesundheitswidrige Beschaffenheit im Sinne der §§ 12, 13 und 14 des Gesetzes vom 14. Mai 1879 nicht zu. Es soll damit indessen nicht gesagt sein, dass eine Bleivergiftung durch diese Fabrikate unter keinen Umständen hervorgerufen werden könnte. Es empfiehlt sich daher vielleicht auf jeder Schachtel mit derartigen Spielwaaren eine gedruckte Warnung anzubringen, die Käufer und Verkäufer darauf hinweist, dass sauere Gegenstände mit dem Metall nicht in Berührung kommen sollen. *C. Mai.*

V. Mainsbrecq: Untersuchung von Geräthen und Kochgeschirren u. s. w. aus Zinn und Eisenblech. — Bull. assoc. Belge Chim. 1900, **14**, 140—143.

Verf. schlägt folgenden Analysengang vor:

I. Zinngeräthe.

A. Bestimmung von Antimon, Arsen, Blei und Zink. Man behandelt 10 g des geschabten oder geraspelten Metalles in einem Erlenmeyer-Kolben mit koncentrirter Salzsäure während eines Tages in der Kälte; ungelöst bleiben Arsen, Antimon und die Hauptmenge des Kupfers. Man filtrirt ab; den Rückstand, der gewöhnlich nur aus Kupfer besteht, behandelt man mit Salpetersäure, wodurch sich bei Gegenwart von Antimon Antimonsäure bildet, die man abfiltrirt. Arsen findet sich in den jetzt benutzten Zinnsorten nicht, oder nur spurenweise; nichtsdestoweniger prüft man einen gemessenen Theil des neutralisirten Filtrates im Marsh'schen Apparat. Wenn Arsen vorhanden ist, bestimmt man es im Rest des Filtrates in Form von Magnesiumammoniumarsenat.

Die ursprüngliche Lösung oxydirt man mit Salpetersäure, setzt Ammoniak bis zum Entstehen einer Trübung zu, die man mit möglichst wenig Salzsäure wieder zum Verschwinden bringt, und fällt das Zinn mit koncentrirter Ammoniumnitratlösung. Man kocht einige Zeit, wodurch alles Zinn sich als Zinnhydroxyd ausscheidet, filtrit dieses ab, säuert das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein. Man erhält dann einen Niederschlag a und ein Filtrat b. Der Niederschlag a enthält Blei und Kupfer; letzteres wird mit Cyankalium aufgenommen, während das Bleisulfid mit Salpeter und Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und als solches gewogen wird. Die Flüssigkeit b wird mit Salpetersäure gekocht, um den Schwefel

wasserstoff zu entfernen und kleine Mengen Eisen zu oxydiren, darauf wird mit überschüssigem Ammoniak in der Hitze gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorammonium versetzt. Man leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein und lässt 24 Stunden stehen. Das so erhaltene Zink wägt man als Oxyd.

B. Bestimmung von Zinn und Kupfer. Man löst 1 g des Metalles in Königswasser, fällt wie bei A nach der Neutralisation mit Ammoniumnitrat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht zur Zinnbestimmung. Zum Filtrat giebt man Ammoniak im Ueberschusse und bestimmt das Kupfer volumetrisch als Cyanid oder kolorimetrisch.

II. Gegenstände aus Eisenblech. Verzinnung.

Man schabt etwa 2 g des Metalles ab und behandelt es nach I mit koncentrirter Salzsäure. Bleibt ein Rückstand, so prüft man ihn wie oben auf Antimon oder Arsen. Man setzt die Arbeit wie oben fort, mit Ausnahme der Behandlung mit Kaliumcyanid zur Entfernung des Kupfers, und erhält so Blei und Zink. Den Procentgehalt der Verzinnung an Blei findet man durch Beziehung der gefundenen Bleimenge auf die Summe der anderen Metalle nach Abzug des Eisens. *C. Mai.*

Barillé: Das Email der Küchengeschirre. Vortrag, gehalten auf dem 4. internationalen Kongresse für angewandte Chemie, Paris 1900. — Revue générale des Sciences pures et appliquées.

Nach Ansicht des Vortragenden bieten die emaillirten Geschirre in hygienischer Hinsicht nicht jene Sicherheit, wie die mit reinem Zinnbelag versehenen und sind auch weniger haltbar, als letztere. Es sollte zur Herstellung von Küchengeräthen nur die Verwendung von Zinnemail statthaft sein. Es sei darauf hinzuwirken, dass die Behörden der Herstellung der Emailgeschirre erhöhte Aufmerksamkeit zuwenden, damit bleihaltiges Email nicht mehr verwendet werde. *C. Mai.*

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Allgemeines.

Mecklenburg-Schwerin. Bekanntmachung des Ministeriums, Abth. f. Medic.- und Unterrichts-Angelegenheiten. Vom 25. Mai 1900. — Reg.-Bl. 1900, 283; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 880.

Am 1. Juli 1900 ist als „Hygienisches Institut der Universität Rostock, Abtheilung für die technische Untersuchung von Lebensmitteln" eine Untersuchungsstelle in Betrieb gesetzt worden, welche für das Grossherzogthum als öffentliche Anstalt mit den sich für solche aus § 17 des Nahrungsmittelgesetzes und § 16 der Verordnung über die Prüfung der Nahrungsmittel-Chemiker ergebenden Berechtigungen dient.

Bier.

Preussen. Reg.-Bez. Potsdam. Polizei-Verordnung des Regierungs-Präsidenten, betr. Bierdruckvorrichtungen, vom 25. Oktober 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 245—247.

Beim gewerbsmässigen Bierausschank sind nur Vorrichtungen mit reiner atmosphärischer Luft oder flüssiger Kohlensäure oder einwandsfreiem Wasser als Druckmittel zulässig, während die Anwendung von Bierpumpen, welche das Bier unmittelbar aus dem Fass aufsaugen, von Handspritzen pp., durch welche die Luft dem Biere in dem Trinkgefäss unmittelbar zugeführt

wird, und von gasförmiger, an Ort und Stelle hergestellter Kohlensäure verboten ist (§ 1). Die Bierleitungsröhren müssen einen gleichmässigen inneren Durchmesser von mindestens 10 mm haben und aus reinem, höchstens 1 Proc. Blei enthaltendem Zinn oder Glas oder Aluminium bestehen. Der sogenannte Stocher und die Zapfhähne können aus Messing hergestellt sein, müssen jedoch, der Stocher und Anstichhahn ganz, der Zapfhahn innen, verzinnt sein. Die Luftleitungsröhren können auch aus anderen Metallen als Zinn, die im Keller befindlichen auch aus bleifreiem Kautschuk bestehen (§ 2). Ueberall wo das Bier eine Leitungsröhre zu durchlaufen hat, muss möglichst in die Mitte derselben behufs Untersuchung der Reinhaltung eine von dem Regierungs-Präsidenten als geeignet angesehene Vorrichtung eingeschaltet sein. Entbehrlich ist eine solche bei Einrichtungen, bei denen eine schnelle, vollkommene, leicht und sicher zu kontrolirende Reinigung dadurch ermöglicht ist, dass die durchweg gleich weiten Leitungsröhren vom Zapfhahn bis zum Fasse mit einer Bürste oder einem ähnlich wirkenden Werkzeuge durchfahren und gereinigt werden können (§ 3). In der Nähe der Ausschankstelle muss ein Manometer angebracht sein. Der Betriebsdruck darf höchstens $1^1/_2$ Atmosphären sein (§ 4). Die einzelnen Theile der Bierdruckvorrichtungen sind besonders inwendig stets vollkommen rein zu halten (§ 5). Luft als Druckmittel darf nur aus dem Freien, an vor Verunreinigung geschützten Stellen, entnommen werden. Die äussere Mündung des Zuleitungsrohrs muss sich mindestens 2,5 m über dem Boden befinden, mit geeignetem, durch Salicylwatte auszufüllendem Filter versehen und gegen Regen und Schnee geschützt sein; die Rohre müssen mindestens 13 mm lichte Weite haben. Der Windkessel muss auf mindestens 3 Atmosphären mittelst Wasserdruck geprüft sein, im Innern jederzeit untersucht und einer Reinigung unterzogen werden können. Zwischen Luftpumpe und Windkessel muss ein Oelfänger mit Ablasshahn und ein durchsichtiges Kontrolglas, im Spundansatze ein Rückschlagsventil, zwischen diesem und dem Windkessel ein durchsichtiger Bierfang von mindestens 5 cm lichtem Durchmesser angebracht sein (§ 6). Zur Verwendung von Vorrichtungen mittelst flüssiger Kohlensäure bedarf es der besonderen polizeilichen Erlaubniss. Zwischen der Kohlensäureflasche und dem Fass ist ein Gaskessel von mindestens 100 Litern Rauminhalt einzuschalten, wenn erstere nicht mit einem anerkannt guten Druckverminderungsventil versehen ist. Dieses darf einen höheren Druck als $1^1/_2$ Atmosphären nicht zulassen. Die Gaskessel müssen mit einem Manometer und einem bei $1^1/_2$ Atmosphärendruck abblasenden Sicherheitsventil ausgerüstet sein. Absperrungen zwischen Gaskessel und Manometer, sowie zwischen Gaskessel und Sicherheitsventil sind unzulässig. Vor der ersten Benutzung der Bierdruckvorrichtungen und dann alle 5 bezw. 3 Jahre sind die Gaskessel und Druckverminderungsventile zu prüfen (§ 7). Wasserdruckvorrichtungen, bei denen Druckwasser zur Pressung der Luft verwandt wird, müssen mit einer selbstthätigen Druckregulirung versehen sein, um eine zu hohe Spannung im Windkessel zu verhindern. Die Bestimmungen über Luft als Druckmittel finden sinngemässe Anwendung (§ 8).

Oesterreich. Erlass des Handelsministeriums, betr. die Beschaffenheit des Fülllokals und der Betriebsmittel der Flaschenbierhändler. Vom 22. September 1899. — Oesterr. Sanitätswesen 1899, **11**, 381; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 167.

Zur einheitlichen Handhabung der Verordnung vom 30. März 1899 (Vergl. diese Zeitschrift 1900, **3**, 143) ist bestimmt worden, dass die Räume, in denen Bier in Flaschen abgefüllt wird, trocken, licht, gut ventilirt, mit wasserdichtem und genügendes Gefälle habendem Fussboden und an denselben anstossenden Wandtheilen aus wasserdichtem Material versehen sein müssen (1). Die Reinigung der Behälter hat mit schnell rotirenden Bürsten oder Sandstrahlapparaten oder mit Porzellan oder mit Stahlschrot zu erfolgen (2). Alsdann sind sie mit einwandfreiem Wasser nachzuspülen (3). Korke müssen vor der Verwendung in Dampf aufgekocht und hinreichend gross sein, um einen dauernden luftdichten Verschluss zu ermöglichen (4). Beim Abfüllen ohne Druckapparat darf die Luft des Abfüllraumes nicht direkt in das abzufüllende Fass strömen, sondern erst nach Durchleitung durch einen mit Baumwolle gefüllten Gegenstand (5).

Wein.

Preussen. Hannover. Bekanntmachung des Polizei-Präsidenten, betr. den Vertrieb von gefälschten Medicinalweinen. Vom 13. November 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 320.

Die Verkäufer von Medicinalweinen werden darauf aufmerksam gemacht, dass als Medicinalweine nur Naturweine verkauft werden dürfen, und dass derjenige, der unter der Bezeichnung Medicinal-Tokayer oder Medicinal-Ungarwein gesüsste oder stark gespritete Weine oder eine Mischung verschiedener Weine verkauft, sich gegen das Nahrungsmittelgesetz vergeht. Es wird empfohlen, sich beim Bezuge solcher Weine, welche zum grossen Theile Kunstprodukte sind, jedesmal von ihrer Beschaffenheit zu vergewissern, da sonst mindestens die Gefahr einer Bestrafung wegen fahrlässigen Vergehens wider das Nahrungsmittelgesetz vorhanden ist.

Belgien. Königliche Verordnung, betr. den Handel mit Wein und weinähnlichen Getränken. Vom 28. November 1899. — Moniteur belge 1899, 5125; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 276.

Unter Wein ist das Erzeugniss der alkoholischen Gährung des Saftes oder des Mostes frischer Trauben zu verstehen, unter Likör- oder Dessertwein das Erzeugniss der alkoholischen Gährung des Saftes oder Mostes mehr oder weniger eingetrockneter Trauben oder des durch Eindampfen koncentrirten Saftes oder Mostes, das gewöhnlich ungefähr 14 bis 18% Alkohol und einen Ueberschuss an aus den Trauben stammendem Zucker enthält, unter Schaumwein das mit Kohlensäure übersättigte Erzeugniss der alkoholischen Gährung des Saftes oder Mostes frischer Trauben, unter Wein 2. Cuvée, Piquette, Hefenwein, Trester-, Rosinen-, schäumendem Rosinen-, Aepfel-, schäumendem Aepfelwein, Meth u. s. w. weinähnliche Getränke, welche das Erzeugniss der Gährung des Saftes oder Mostes aus Trestern oder Hülsen von frischen oder getrockneten Trauben, des Saftes von Aepfeln, von Honig u. s. w. mit oder ohne Zusatz von Zucker, Alkohol oder reiner Kohlensäure sind (Art. 1). Mit fremden Stoffen vermischter Wein darf nicht als Wein verkauft, zum Verkauf gestellt, aufbewahrt oder fortgeschafft werden. Dies Verbot erstreckt sich nicht auf 1. den Zusatz mechanisch wirkender Klärungsmittel, 2. den Zusatz von Kochsalz, falls der Gehalt an Chlor, als Chlornatrium berechnet, 2 g im Liter nicht übersteigt, 3. das Gipsen, falls der Gehalt an Schwefelsäure, als Kaliumsulfat berechnet, 2 g im Liter nicht übersteigt, 4. die Anwesenheit schwefliger Säure in Folge Schwefelns der Fässer, falls der Wein im Liter nicht mehr als 20 mg freie schweflige Säure und nicht mehr als 200 mg schweflige Säure insgesammt enthält, 5. den Zusatz reinen Zuckers oder Alkohols bei deutlicher Angabe der Bezeichnung „gezuckert“ oder „gespritet“ auf den Gefässen, Rechnungen, Frachtbriefen und Konnossements (Art. 2). Mit fremden Stoffen versetzte Weine, die nicht unter Art. 2 fallen, sowie weinähnliche Getränke dürfen für Verkauf, Angebot, Lieferung und Ausschank nur in Gefässen mit deutlichen Aufschriften gehalten werden, welche die bei der Bereitung gebrauchten Stoffe oder den Ursprung erkennbar machen, wie „verschnittener, gefärbter Wein, Meth“; dasselbe gilt von den Rechnungen u. s. w. Die Namen der Herkunftsorte natürlicher und wirklicher Weine sind dabei ausgeschlossen (Art. 3). Als schädlich im Sinne des Gesetzes werden erklärt Wein, Dessert-, Schaumweine und weinähnliche Getränke, denen folgende Stoffe zugesetzt sind: Aether oder ätherische Oele; bittere Mandeln, Kirschlorbeer; Alkaloïde; Arsen-, Blei-, Zink-, Thonerde-, Baryum-, Strontium-, Calcium-, Magnesiumverbindungen, Alkalien; Mineralsäuren, freie oder gebundene Oxalsäure; Salicylsäure oder andere Antiseptica; Glycerin; unreiner Zucker, unreiner Farinzucker, unreiner Alkohol, andere Alkohole als Aethylalkohol; Sulfate in grösserer Menge als durch Art. 2 bestimmt oder bei Dessertweinen in mehr als der doppelten Menge. Weder diese, noch andere schädliche oder gesundheitsgefährliche Stoffe dürfen Wein, Dessert-, Schaumweinen oder weinähnlichen Getränken zugesetzt werden (Art. 4). Wirthen und Händlern, welche Wein u. s. w. vertreiben, ist es verboten, die in Gläsern oder auf Tischen verbleibenden Reste zu sammeln, falls diese Flüssigkeiten nicht so denaturirt werden, dass sie als Getränk für Menschen oder zur Essig-

bereitung nicht mehr verwandt werden können (Art. 5). Die zum Feilbieten oder zur Lieferung von Wein u. s. w. dienenden Fässer müssen Namen oder Firma, sowie die Adresse oder Marke des Fabrikanten oder Verkäufers tragen (Art. 6). *A. Würzburg.*

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D. für die Zeit vom 1. April 1898 bis 1. April 1900, erstattet vom Laboratoriums-Vorstand Hofrath **Dr. Wacker.**

Das Untersuchungsamt erledigte in der Berichtzeit 714 Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, 249 von technischen Artikeln, 225 pathologisch-chemische, 116 bakteriologische, 156 hygienische und 271 gerichtlich-chemische und mikroskopische Untersuchungen.

Es wurden u. A. untersucht: 10 Apfelscheiben, 3 Apfelmost, 21 Bier, 186 Brot, 39 Butter, 165 Essig, 3 Honig, 9 Käse, 6 Margarine, 8 Mehl, 170 Milch, 2 Olivenvöl, 21 Schweinefett, 41 Suppenwürze, 10 Wein, 12 Wurst, 2 Zuckerwaaren.

Der Verf. schickt dem Berichte die während des zwanzigjährigen Bestehens des Nahrungsmittelgesetzes gemachten Beobachtungen allgemeiner Natur voraus. Er kommt dabei zu dem Schlusse, dass nicht nur eine ganz bedeutende Abnahme der Nahrungsmittelfälschungen erreicht wurde, sondern dass auch für die Zukunft durch die Aufmerksamkeit der Polizeibehörden und die immer präciser werdenden Untersuchungsmethoden der Nahrungsmittelchemie die Fälscher in den nothwendigen Schranken gehalten, dass aber andererseits bei den verhängten Strafen meist nicht die eigentlichen Schuldigen, d. h. die Fabrikanten, sondern die Kleinhändler betroffen werden. *C. Mai.*

Jahresbericht der Versuchsstation und Lehranstalt für Molkereiwesen der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein in Kiel über das Jahr 1898—99 erstattet von dem Vorsteher Professor **Dr. H. Weigmann.** Separatabdruck aus dem Jahresbericht der Landwirthschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein pro 1899.

Die Gesammtzahl der im Berichtsjahre ausgeführten Milchfettbestimmungen beträgt 31800. Honoraranalysen wurden 578 ausgeführt, sowie 14 bakteriologische Untersuchungen. Die Zahl der an landwirthschaftliche Betriebe hinausgegebenen Reinkulturen von Milchsäurebakterien betrug 1805.

Der Bericht enthält ferner Mittheilungen über die ausgedehnte wissenschaftliche und Lehrthätigkeit der Station, sowie über die Ergebnisse des milchwirthschaftlichen Betriebes.

C. Mai.

Versammlungen, Tagesneuigkeiten etc.

Fünfte ordentliche Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands.

Am 28. und 29. September tagte der Verband in Dresden. An der Versammlung nahmen in Vertretung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Reg.-Rath Prof. Dr. v. Buchka, in Vertretung der Königl. Sächsischen Regierung Geh. Medicinalrath Prof. Dr. Renk, der Präsident des Landesmedicinal-Kollegiums Geh. Rath Dr. Günther und Geh. Medicinalrath Dr. Buschbeck, in Vertretung der Stadt Dresden die Stadträthe Köppen und Friedrich, in Vertretung der Dresdener Handelskammer Kommerzienrath Bierling und Syndikus Schulze, als Vertreter der technischen Hochschule S. Magnificenz Geheimrath Prof. Dr. Rohn, als Vertreter des Vereines deutscher Chemiker und des sächsischen Bezirksvereines deutscher Chemiker Bergrath Dr. Heinze-Meissen, ferner der Landtagsabgeordnete Hofrath Dietrich-Helfenberg, der Direktor des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden Dr. Beythien, der Vertreter der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten

Chemie Ober-Inspektor Dr. Röttger-Würzburg, sodann der Direktor des städtischen Untersuchungsamtes Nürnberg Schlegel und der Vorsitzende des Verbandes der deutschen Kognakbrennereien Hünlich-Wilthen, sowie mehrere Mitglieder dieses Verbandes und verschiedene andere Gäste Theil.

Dr. Kayser-Nürnberg eröffnete die Sitzung mit einer Begrüssung der erschienenen Mitglieder und Ehrengäste, worauf Regierungsrath v. Buchka namens des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Geheimrath Renk im Namen der sächsischen Regierung, Stadtrath Köppen namens der Stadt Dresden, Kommercienrath Bierling namens der Dresdener Handelskammer, Inspektor Röttger für die bayerische Vereinigung und Bergrath Dr. Heinze für den Verein deutscher Chemiker und dessen Bezirksverein dem Verbande für die Einladung zur Hauptversammlung dankten und derselben gedeihlichen Erfolg wünschten.

Den ersten Vortrag hielt Dr. Treumann-Hannover „Ueber die öffentliche Anstellung der Handelschemiker und über den Einfluss dieser Anstellung auf die Standesverhältnisse der selbständigen öffentlichen Chemiker, in dem er den Verlauf der vielerlei Verhandlungen schilderte, die bis zum Abschluss der Berathungen über die „Vorschriften für die von den amtlichen Handelsvertretungen beeidigten und öffentlich angestellten Chemiker“ nothwendig waren, und an der Hand der gedruckt vorliegenden „Vorschriften“ deren einzelne Paragraphen erläuterte.

Die Versammlung gab Zustimmung und Dank durch Erheben von den Plätzen zu erkennen.

Hierauf verbreitete sich Dr. Becker-Frankfurt, der als Mitglied des Comités der Sammelausstellung der deutschen Nahrungsmittelindustrie, sowie des internationalen Preisgerichtes bei der Weltausstellung in Paris thätig gewesen war, über „Die Nahrungsmittel auf der Weltausstellung in Paris und der deutsche Nahrungsmittelmarkt“.

Dr. Loock-Düsseldorf sprach über „Kognak“ und dessen Beurtheilung, führte aus, dass in Frankreich der Begriff Kognak heute nicht mehr der alte sei, dass Kognak unter allen Umständen ein Produkt der Destillation des Weines sein müsse und nicht ein Produkt des Destillates des Weines, sprach sich für strenge Ueberwachung des eingeführten Kognaks an der Grenze aus und empfahl die Wahl einer besonderen „Kognak-Kommission“.

Im Anschluss hieran führte Dr. Wilh. Lenz-Halle nach Vorausschickung einiger geschichtlicher Daten aus, dass das ursprüngliche Produkt Kognak reines Weindestillat gewesen sei, welches durch lange Lagerung an Werth gewonnen, dass aber die französischen Kognak-Fabrikanten durch Verhältnisse dahin kamen, Sprit zur Verlängerung ihres Fabrikates zu gebrauchen. Eine Aenderung der Bezeichnung für das deutsche Fabrikat sei nicht gut möglich, doch müsse nöthigenfalls auf gesetzgeberischem Wege dem Verkaufe von Waare mit Zusatz von Sprit auf kaltem Wege als Kognak entgegengetreten werden. Referent wendet sich gegen den geplanten Ausschluss des Wortes „Verschnittkognak“ und tadelt das Verfahren einiger deutschen Firmen, ihren Wohnort nicht auf dem Etiquette anzugeben. Ein sogenannter Verschnittkognak der für 80 bis 150 Pfg. pro Liter vom Fabrikanten geliefert werde, sei nicht mehr als Kognak zu bezeichnen und das Publikum vor einem derartigen Produkt als Kognak zu schützen. Referent bezeichnet es als Pflicht der Mitglieder der deutschen Kognakindustrie, die deutsche Kognakindustrie in Ehren zu halten. Billige, wie oben angegebene Waare sei als Kognak vom Markt zu verbannen.

An beide Vorträge knüpfte sich eine lebhafte Debatte, an der sich die Herren Gothmann-Grünberg, Dr. Metzger-Nürnberg, Asbach-Rüdesheim, Dr. Saulmann-Berlin, Dr. Wetzke-Lübeck, Kommercienrath Scherer-Langen und Reg.-Rath von Buchka betheiligten. Dem Antrage Loock's entsprechend wurde eine Kommission von 5 Vertretern des Verbandes und 5 Vertretern der Kognakindustrie eingesetzt zur weiteren Berathung der einschlägigen Fragen. Gewählt hierzu wurden die Herren Dr. Kayser-Nürnberg, Dr. Forster-Plauen, Dr. Loock-Düsseldorf, Dr. Möslinger-Neustadt, Prof. Dr. W. Fresenius-Wiesbaden, sowie die Herren A. Hünlich-Wilthen, Direktor Philipp-Siegmar, Kommerzienrath Macholl-München, Kommerzienrath Scherer-Langen und A. G. Gothmann-Grünberg.

Sodann berichtete Dr. Loock-Düsseldorf „Ueber Fisch- und andere Konserven", besonders über die von ihm beobachtete Ammoniakmenge in Hummer- und Krabbenkonserven und die daraus sich ergebenden Folgerungen.

Den Schlussvortrag am ersten Tage hielt Dr. Popp-Frankfurt „Ueber die Frage der halbnatürlichen Mineralwässer". Redner legte am Schluss seiner interessanten Ausführungen eine Reihe von Vorschlägen, betreffend die Bezeichnung von Mineralwasser und Regeln für den Verkehr mit Mineralwasser vor.

Prof. Dr. Hintz stand theilweise auf einem anderen Standpunkte als der Referent, so dass die ganze Sache ebenfalls einer Specialkommission überwiesen wurde, die in ähnlicher Weise, wie die Kognakkommission aus 5 Mitgliedern des Verbandes und 5 Brunneninteressenten verschiedener Richtung zusammengesetzt wird.

Am 2. Sitzungstage erstattete Dr. Kayser-Nürnberg den Rechenschaftsbericht, wonach der Verband 161 selbständige öffentliche Chemiker und 102 ausserordentliche Mitglieder zählt. Das Ehrengericht ist 4mal in Funktion getreten, die Thätigkeit des Ausschusses war eine aussergewöhnlich grosse. Dr. Popp erstattete den Bericht über die Verbandskasse, Dr. Forster den über die Kasse der Verbandszeitschrift. Beide Rechnungen sind von den Herren Prof. Dr. Frühling-Braunschweig und Dr. Woy-Breslau geprüft und für richtig erklärt worden, worauf Entlastung ertheilt wurde. Die ausscheidenden Ausschussmitglieder, sowie die beiden Vorsitzenden wurden wieder gewählt.

Dr. Forster-Plauen sprach nach Erledigung dieser geschäftlichen Angelegenheiten über „Zweck und Organisation der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle". Die nationale und sociale Bedeutung der Nahrungsmittelkontrolle liege darin, unserer Bevölkerung zu unverfälschten, unverdorbenen Nahrungsmitteln zu verhelfen, um dieselbe körperlich tüchtig zu machen für die gesteigerten Anforderungen im Konkurrenzkampfe der Völker und wehrhaft zu machen für die Vertheidigung der nationalen Güter. Die Nahrungsmittelkontrolle habe in erster Lienie vorbeugend zu wirken, in zweiter erst dem Strafrichter zu dienen. Die Frage, wer berufen sei, die Nahrungsmittelkontrolle auszuüben, beantwortete Redner dahin: Wer auf der Höhe der Erfahrung und der Wissenschaft steht, wer den Lebensmittelmarkt und die Technik der Herstellung der Lebensmittel kennt und befähigt ist, die zur Kontrolle nöthigen analytischen und mikroskopischen Arbeiten selbst auszuführen, der allein ist berufen, die Kontrolle auszuüben. Redner bespricht die Thätigkeit des Nahrungsmittelexperten vor, bei und nach der Probeentnahme und der Untersuchung, die Wahl der Methoden, die Einrichtung der Vorprüfungen zum Zwecke der Sichtung der Proben, die Uebernahme der Verantwortung, die Akten- und Journalführung, tritt ein für weitgehende Decentralisation der Kontrolle, streift die Höhe der Untersuchungskosten und meint, dass die Frage, ob beamtete oder nicht beamtete Sachverständige Leiter der Untersuchungsstellen sein sollen, lange nicht so wichtig sei, als die Wahl des „richtigen Mannes in wissenschaftlicher und sonstiger Beziehung".

Alsdann sprach Dr. Schlicht-Stralsund „Ueber die Stellung des Nahrungsmittelchemikers im Staatsleben" und machte eine Reihe von Vorschlägen zur Hebung des Standes, verbreitete sich über die Theilnahme der Medicinalbeamten an der Kontrolle der Nahrungsmittel, bekämpfte die Auswüchse in den Forderungen mancher Hygieniker und streifte auch gewisse verbesserungsbedürftige Verhältnisse im Militär-Apotheker- und Beamtenstande.

Dr. Rau-Hanau sprach über neue, von ihm beobachtete Gewürzfälschungen und Dr. Meyer-Görlitz über praktische Feldversuche, während wegen Mangels an Zeit der Vortrag von Dr. Woy über die Kjeldahl'sche Zuckerbestimmungsmethode ausfallen musste.

Schluss der Redaktion am 1. November 1900.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Zeitschrift
für
Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel,
sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1900. December. Heft 12.

Ueber Tuberkelbacillen in Milch und Molkereiprodukten.

Von
Dr. Lydia Rabinowitsch.

Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Hochgeehrte Versammlung! Der freundlichen Einladung Ihres Herrn Vorsitzenden, des Herrn Prof. Hilger, auf der diesjährigen Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie über die neueren Untersuchungen betreffend das Vorkommen des Tuberkuloseerregers in Milch und Molkereiprodukten zu berichten, habe ich gerne Folge geleistet und gereicht es mir zur ganz besonderen Ehre, heute in dieser Versammlung genanntes Thema behandeln zu dürfen.

Die Frage nach den Verbreitungswegen und Verbreitungsmöglichkeiten der Tuberkelbacillen bei Mensch und Thier hat bereits seit langer Zeit das Interesse der Forscher erregt.

Obwohl man schon vor mehr als 100 Jahren instinktiv den Genuss des Fleisches tuberkulöser Rinder für gefährlich gehalten hatte, so kam doch ein richtiges Verständniss für die dem Menschen auf diesem Gebiete drohende Gefahr erst mit der Entdeckung Koch's, dass die Rindertuberkulose mit der menschlichen Tuberkulose identisch ist. In seiner klassischen Arbeit „Die Aetiologie der Tuberkulose" im 2. Bande der Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt hat Robert Koch auf die Zusammengehörigkeit der verschiedenen Formen der Tuberkulose bei den einzelnen Thierspecies hingewiesen, indem er zeigte, dass die primäre Struktur des Tuberkels sowohl beim Menschen als beim Thiere wiederholt und überall durch denselben Erreger hervorgerufen wird.

Im Osten und im Norden von Deutschland sind ein Fünftel bis ein Viertel aller erwachsenen Rinder tuberkulös. In einigen Bezirken, besonders in den grossen Städten und deren Umgebung bilden gesunde Kühe überhaupt eine Ausnahme. So hat Ostertag bei alten abgemolkenen Kühen in Berlin bei 75 % Tuberkulose feststellen können. In den letzten 10—20 Jahren hat die Tuberkulose unter den Rindern bedeutend zugenommen. In Preussen z. B. wurden nach Edelmann im Jahre

1895	1896	1897	1898
12,7 %	14,3 %	15,88 %	16,09 %

der bei der Ausübung der Fleischbeschau untersuchten Rinder tuberkulös gefunden.

In Baden ist im Verlaufe von 10 Jahren die Tuberkulose der erwachsenen Rinder von 1,6 % auf 3,56 % gestiegen. Im Königreich Sachsen befanden sich im Jahre 1896 unter den geschlachteten Kühen 31,77 %, 1897: 34,69 % und 1898: 35,10 % tuberkulöse. Es ist ferner beobachtet worden, dass auch unter Rindviehbeständen, welche ausgezeichnet aussehen, die Tuberkulose nicht selten auftritt und dass die Tuberkulose um so häufiger gefunden wird, je älter die Thiere sind. Während nach Eber von den Kälbern und dem Jungvieh kaum 1 % tuberkulös ist, ergiebt sich für die Thiere von 1—3 Jahren etwa die 10-fache und für diejenige von 3 bis 6 und über 6 Jahre die 30—40-fache Zahl, wie für Thiere im ersten Lebensjahre. Auch tritt die Tuberkulose bei den Kühen viel häufiger als bei den Ochsen und Bullen auf.

Dass die Gefahr der Uebertragung der Tuberkulose vom Thier auf den Menschen in erster Linie an den Genuss der Milch geknüpft ist, weil dieselbe ein so wichtiges Nahrungsmittel für den Menschen darstellt und weil sie zum grossen Theil in ungekochtem Zustande genossen wird, ist gegenwärtig eine allgemein anerkannte Thatsache.

Bollinger hat auf dem Tuberkulose-Kongress in Berlin wiederholentlich darauf hingewiesen, dass die grosse Ausbreitung der Kindertuberkulose und namentlich der zunächst in den Lymphdrüsen sich lokalisirenden Formen auf Nahrungsinfektion durch Genuss infektiöser Milch zurückzuführen ist. Alle Fälle von Säuglings- und Kindertuberkulose, in denen anderweitige Infektionsarten (wie erbliche Uebertragung, Luftinfektion) mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden können, sind mit Rücksicht auf die grosse Häufigkeit der Tuberkulose bei Milchkühen und auf die Infektiosität der von denselben producirten Milch als der Milchinfektion verdächtig anzusehen.

Heller (Kiel) fand unter 248 tuberkulösen Kindern in fast der Hälfte aller Fälle Tuberkulose der Mesenterialdrüsen, jener Abschnitte des Lymphapparates, durch welche diejenigen Keime, welche vom Darm aus in den Körper eindringen, in erster Linie hindurchtreten müssen. Heller zieht daraus den Schluss, dass gerade die Milch bei der sog. erworbenen Tuberkulose der Kinder eine Hauptrolle spielt.

Zahlreiche bakteriologische Milchuntersuchungen haben in dem letzten Jahrzehnt den experimentellen Nachweis des Vorkommens von lebenden virulenten Tuberkelbacillen in der Marktmilch in mehr oder minder hoher Procentzahl erbracht. In der Berliner Marktmilch wurden beispielsweise von Obermüller in 61 % (er untersuchte allerdings nur die Milch aus einer einzigen Molkerei), von Petri nur in 14 %, von mir in 28 % und neuerdings von Beck in 30 % der untersuchten Proben lebende virulente Tuberkelbacillen nachgewiesen. Zum Vergleich möchte ich Ihnen die Procentzahlen nennen, die die Untersuchung der Marktmilch auf Tuberkelbacillen in anderen Städten ergeben hat. Diese waren folgende:

Stadt	Analytiker	Tuberkelbacillen, gefunden in % der Proben	Stadt	Analytiker	Tuberkelbacillen, gefunden in % der Proben
München	Bollinger	16,66 %	Mailand	Fiorentini	8 %
Halle	Buege	33,3 -	Petersburg	Sacharbekoff	1,4 -
Schwäbisch-Gmünd	Ott	11,6 -	Dorpat	Kudinow	2,5 -
Kopenhagen	Bang	15,5 -	Paris	Städtisches Laboratorium	40 -
Genua	Massone	9 -	Liverpool	Hope	1,9 -

Ausserdem habe ich neuerdings den Nachweis erbracht, dass in Berlin nicht nur die sog. gewöhnliche Vollmilch Tuberkelbacillen enthält, sondern auch die „Kindermilch“, welche zu dem hohen Preise von 35—60 Pfg. in den Handel kommt.

Es wurden von mir die 8 bekanntesten Berliner Kindermilcharten untersucht. Durch freundliche Mittheilung der Molkereien konnte ich in Erfahrung bringen, dass 3 derselben den gesammten Kuhbestand, welcher die Kindermilch liefert, einer fortlaufenden Tuberkulinprüfung unterziehen. Die 5 anderen Molkereien unterwerfen wohl angeblich ab und zu verdächtige Kühe der Tuberkulinprobe, im Grossen und Ganzen aber unterstehen die die Kindermilch gebenden Kühe nur einer thierärztlichen Kontrolle, welche, wie wir annehmen müssen, gerade in Berlin gewiss in musterhafter Weise durchgeführt wird. Diese 8 verschiedenen Sorten Kindermilch wurden wiederholentlich auf die Anwesenheit von Tuberkelbacillen durch den Thierversuch geprüft.

In den 3 Kindermilchsorten, welche von tuberkulingeprüften Kühen stammen, konnten niemals Tubelbacillen nachgewiesen werden. Von den 5 anderen Kindermilchsorten enthielten 3 bei wiederholentlicher Untersuchung lebende virulente Tuberkelbacillen.

Ist somit der experimentelle Nachweis des Vorkommens von Tuberkelbacillen in der Marktmilch wiederholentlich erbracht worden, so tritt an uns die Frage heran, ob die die Tuberkelbacillen enthaltende Milch nur von Kühen stammt, deren Euter tuberkulös erkrankt ist oder auch von solchen Thieren, welche mehr oder weniger ausgesprochene Lungenerscheinungen zeigen ohne jegliche nachweisbare Erkrankung des Euters.

Es liegt uns eine grosse Reihe diesbezüglicher Untersuchungen von Bollinger, May, Stein, Hirschberger, Ernst, Smith, Schroeder, Delépine vor, nach deren Ergebnissen die Milch tuberkulöser Kühe zu etwa 6—55 % durch den Thierversuch als infektiös erwiesen wurde. Die grösste Infektionsfähigkeit besass die Milch solcher Kühe, die entweder an fortgeschrittener allgemeiner Tuberkulose oder an Tuberkulose des Euters erkrankt waren, jedoch zeigte sich in vereinzelten Fällen auch die Milch von Kühen, welche nur geringgradige Erscheinungen der Tuberkulose aufwiesen, infektiös. Im Gegensatz zu diesen Erfahrungen steht die Ansicht des bekannten französischen Forschers Nocard, der eine Infektiosität der Milch im Allgemeinen nur bei nachweisbarer Eutertuberkulose annimmt.

Es war demnach noch die Frage zu entscheiden, ob in der That die Milch schon bei beginnender Tuberkulose der Kühe Tuberkelbacillen enthält oder sogar

schon bei latenter Tuberkulose, welche nur durch die Tuberkulinprobe angezeigt wird, während alle sonstigen Erscheinungen der Krankheit fehlen. Ich habe nach diesen Gesichtspunkten im Jahre 1899 die Milch einer Anzahl von Kühen untersucht, die sämmtlich auf Tuberkulin reagirt hatten. Einige von diesen Kühen zeigten im Uebrigen gar keine, andere mehr oder minder fortgeschrittene Erscheinungen der Tuberkuloseerkrankung. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen ergaben, dass nicht nur bei beginnender Tuberkulose der Kühe die Milch Tuberkelbacillen enthalten kann, sondern auch schon dann, wenn die Kühe lediglich auf Tuberkulin reagiren. Auf Grund dieser Ergebnisse glaubten wir uns zu dem Ausspruch berechtigt, dass die Milch auf Tuberkulin reagirender Kühe in jedem Fall als verdächtig bezeichnet werden muss, und empfahlen die Tuberkulinprobe als die wichtigste Maassnahme zur Gewinnung einer tuberkelbacillenfreien Milch. Unsere Ausführungen sind, wie wir erwarten durften, von landwirthschaftlicher Seite angefeindet worden, da natürlicher Weise bei der ungeheuren Ausdehnung der Rindertuberkulose in Deutschland unseren Anforderungen nur unter grössten materiellen Opfern entsprochen werden könnte.

Unsere Forderung, die Milch aller auf Tuberkulin reagirenden Kühe für verdächtig zu erklären, erhielt eine weitere Bestätigung durch meine bereits oben angeführten Kindermilchuntersuchungen, welche nur die von tuberkulingeprüften Kühen stammende Milch als frei von Tuberkelbacillen befunden haben.

Bei der grossen Ausbreitung der Rindertuberkulose wird es vor der Hand nicht möglich sein, alle auf Tuberkulin reagirenden Kühe von der Milchgewinnung auszuschliessen. Es wäre aber von den Molkereien zu verlangen und staatliche Fürsorge zu erhoffen, dass die Milch, welche besonders für Kinder und schwächliche Individuen zu einem bedeutend höheren Preise als die gewöhnliche Vollmilch in den Handel kommt, nur von tuberkulingeprüften Thieren gewonnen wird. Denn durch die Bezeichnung „Kindermilch“ und durch den höheren Preis derselben wird das Publikum in den Glauben versetzt, dass diese Milch frei sei von gesundheitsschädlichen Keimen und deshalb in ungekochtem Zustande genossen werden könne.

Was die Technik der bakteriologischen Milchuntersuchung betrifft, so möchte ich Ihnen dieselbe nur in wenigen Worten auseinandersetzen. Wenn es sich um die Untersuchung der Milch einzelner Kühe handelt, so wird die Milch sauber in keimfrei gemachte Gefässe hineingemolken. Die Milch wird dann centrifugirt, da es sich herausgestellt hat, dass bei diesem Verfahren die Tuberkelbacillen vornehmlich in die Fettschicht und in den Bodensatz übergehen. Fettschicht und Bodensatz werden nunmehr gesondert oder gemischt in die Bauchhöhle der Versuchsthiere gespritzt. Als solche verwenden wir hauptsächlich Meerschweinchen, die dann nach 6—8 Wochen getödtet und auf das Vorhandensein tuberkulöser Veränderungen untersucht werden, falls die Thiere nicht schon vorher an rasch vorgeschrittener Tuberkulose zu Grunde gegangen sind. Wie empfänglich die Meerschweinchen für den Tuberkelbacillus

bei dieser Einverleibung der Milch sind und welche Giftigkeit die Milch einer eutertuberkulösen Kuh besitzt, erhellt aus folgendem Versuch Ostertag's: Die Milch einer eutertuberkulösen Kuh, welche nach einmaliger Verfütterung von 20 ccm Milch beim Meerschweinchen Fütterungstuberkulose hervorrief, war noch in einer Verdünnung von einhunderttausendstel im Stande, Meerschweinchen nach Einspritzung in die Bauchhöhle tuberkulös zu machen. — In derselben Weise werden, um dies gleich vorweg zu nehmen, auch die Butter- und Margarineuntersuchungen ausgeführt, nur dass diese vorher durch Erwärmen auf etwa 38° in einen flüssigen Zustand versetzt wird.

Man hat früher auch auf mikroskopischem Wege den Nachweis der Tuberkelbacillen besonders in der Milch zu erbringen gesucht. Dieses Verfahren ist jedoch nach den neueren Untersuchungen nicht zuverlässig, zumal R. Koch in Butter und Milch auf eine andere Bakterienart aufmerksam gemacht hat, die dem echten Tuberkelbacillus sehr ähnlich ist und daher mit diesem verwechselt werden kann. Auch bei den Thierversuchen hat diese neue Bakterienart, besonders bei den Butteruntersuchungen auf Tuberkelbacillen, zu Verwechselungen geführt, sodass erst die diesbezüglichen Ergebnisse der letzten Jahre als einwandsfrei zu betrachten sind.

Die Menge der Milch ist bei beginnender Eutertuberkulose meist unverändert. Nur bei älteren und ausgedehnten tuberkulösen Processen im Euter lässt die Milchmenge allmählich nach. Ebenso verhält es sich auch mit den allgemeinen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Milch. Zu Anfang der tuberkulösen Processe wird eine scheinbar normale Milch abgesondert, welche gewöhnlich etwa einen Monat lang ihr milchiges Aussehen behält und dann allmählich wässerig-durchsichtig, dabei aber zäh wird, einen faden Geschmack annimmt und oft feine Flocken und Gerinnsel enthält. Die stark tuberkulöse Milch enthält weniger Fett, Kaseïn und Milchzucker, sowie eine geringere Menge von Kalk und Phosphorsäure, dagegen eine grössere Menge von Albumin und Globulin, sowie von Natron. Es ist anzunehmen, dass die Zusammensetzung je nach der Intensität der tuberkulösen Processe im Euter erheblichen Schwankungen unterliegt. Eine specifische, für die vorhandenen tuberkulösen Processe charakteristische, chemische Veränderung der Milch ist vorläufig nicht bekannt. Die eben erwähnte Thatsache, dass das tuberkulöse Euter anfänglich eine Zeit lang gut aussehende Milch liefert, ist insofern von grosser Bedeutung, als im Allgemeinen die Milch so lange als Nahrungsmittel benutzt wird, als sie ein unverändertes oder blos ein wenig verändertes Aussehen hat. Da diese Milch in den Sammelbetrieben mit der Gesammtmilch vermischt wird, so ist diese Vermischung insofern gefährlich, als sie die ganze Milchmenge infektionsfähig machen kann. Der umgekehrte Fall, dass durch diese Mischmilch die tuberkulöse Milch bis zur Unschädlichkeit verdünnt wird, dürfte bei der relativen Häufigkeit der Eutertuberkulose weniger zutreffen.

Anschliessend an die Tuberkulose der Milch, möchte ich noch über einige Versuche berichten, die ich selbst an verschiedenen Molkereiprodukten angestellt

habe. Nachdem ich durch Vorversuche festgestellt hatte, dass Tuberkelbacillen in der sauren Milch nicht abgetödtet werden, wurde auch der gewöhnliche Quarkkäse auf seine Infektiosität geprüft. Der positive Nachweis des Vorhandenseins der Tuberkelbacillen im Quarkkäse wurde nicht nur von mir, sondern auch von Hormann und Morgenrot erbracht, und zwar fand ich keinen Unterschied, ob frischer oder alter Quarkkäse untersucht wurde. Da sich also mehrfache Proben käuflichen Quarkkäses mit Tuberkelbacillen inficirt fanden, so durfte ich erwarten, auch in dem Kefyr, welcher eine durch Kefyrkörner angesäuerte Milch darstellt, die Tuberkelbacillen wiederzufinden. In der That hat sich diese meine Voraussetzung bei zwei Kefyrproben bestätigt. In zwei weiteren Proben liessen sich keine Tuberkelbacillen nachweisen; zufälliger Weise erfuhr ich später, dass diese letzteren Proben aus einem Gemisch von pasteurisirter und frischer, tuberkelbacillenfreier Milch von tuberkulingeprüften Kühen hergestellt waren. Da Kefyrkuren gerade auch bei der Behandlung tuberkulöser Kinder eine grosse Rolle spielen, so scheint es geboten, um dem kranken Organismus nicht noch mit der Nahrung Tuberkelbacillen zuzuführen, die Herstellung des Kefyrs entweder aus pasteurisirter Milch zu veranlassen oder sich zu vergewissern, dass die verwendete Milch nur von Kühen stammt, welche die Tuberkulinprobe bestanden haben.

Von künstlichen Milchpräparaten habe ich ferner das Siebold'sche Milcheiweiss, Plasmon genannt, untersucht, welches nach einem besonderen Verfahren aus Magermilch durch Erhitzung auf mindestens 70° hergestellt wird. In keiner der Proben konnte ich Tuberkelbacillen nachweisen. Dasselbe negative Ergebniss erhielten auch Bloch und Caspari.

Wie wir bereits bei der Technik der Milchuntersuchung gesagt haben, gehen die Tuberkelbacillen beim Centrifugiren zum Theil in die Rahmschicht über. Daraus erhellt, dass vorzüglich die Sahne die Tuberkelbacillen in grösseren Mengen beherbergt. Es war demnach zu erwarten, dass auch in der Marktbutter lebende Tuberkelbacillen vorhanden sein würden. Diesbezügliche Untersuchungen haben in früheren Jahren Roth in der Schweiz und Brusaferro in Turin angestellt und Beide in ca. 10% der käuflichen Butter Tuberkelbacillen gefunden. Als Obermüller im Jahre 1896/1897 die nicht sehr erfreuliche Nachricht brachte, dass sämmtliche Butterproben einer einzigen Berliner Molkerei mit Tubelbacillen inficirt seien, und Koch, wie bereits früher erwähnt, auf eine neue Bakterienart in der Butter aufmerksam machte, die mit den echten Tuberkelbacillen verwechselt werden konnte, wurden die Butteruntersuchungen von verschiedener Seite von Neuem aufgenommen. So konnte Petri im Gesundheitsamte in 30% der Berliner Marktbutter Tuberkelbacillen nachweisen, während mir im Institut für Infektionskrankheiten in den meistens aus kleineren Betrieben stammenden Butterproben der Nachweis missglückte. Auch in Philadelphia konnten von mir Tuberkelbacillen in der Butter nicht gefunden werden. Bei meinen weiteren fortgesetzten Untersuchungen in Berlin konnte ich eine grössere Molkerei auffinden, deren Butterproben fast regelmässig Tu-

berkelbacillen beherbergten, während ich aus zahlreichen anderen Quellen wiederum tuberkelbacillenfreie Proben erhielt. An verschiedenen Orten des In- und Auslandes wurde nunmehr die Marktbutter auf das Vorhandensein von Tuberkelbacillen geprüft. In Bonn, Königsberg und in den aus der Freiburger Ebene stammenden Butterproben wurden Tuberkelbacillen gefunden, während das Freiburger Hochland, Württemberg sowie München, Marburg und Wien tuberkelbacillenfreie Butterproben lieferten. In Mailand und Kiew wurde ein nur sehr geringer Procentsatz tuberkelbacillenhaltiger Butter gefunden.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ergiebt sich, dass ein Unterschied im Befund von Tuberkelbacillen vorhanden ist zwischen der Butter der Ebene, wo die oft in engen und dunklen Ställen untergebrachten Thiere nur selten oder gar nicht auf die Weide getrieben werden, und der Butter des Gebirges, wo die Thiere in Folge des langen Aufenthaltes auf der Weide viel besseren hygienischen Verhältnissen unterworfen sind. Diese Beobachtungen stimmen auch mit den Zahlen der Rindertuberkulose in der Hoch- und Tiefebene vollständig überein.

Das häufige Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter lenkte naturgemäss auch die Aufmerksamkeit auf die Margarine. Dass dieselbe frei sei von Krankheitserregern, im Besonderen frei sei von Tuberkelbacillen, war bisher durchaus nicht erwiesen. Da bei ihrer Herstellung im Allgemeinen eine Temperatur von 45° C. nicht überschritten wird, da ferner eine Emulgierung des Fettes mit Milch erfolgt, für deren Güte durchaus keine Garantie geleistet wird, so erschien es nicht ausgeschlossen, dass auch in der Margarine lebende Tuberkelbacillen vorkommen können. In der That wurden in der Berliner Margarine von Morgenroth in 45 % Tuberkelbacillen gefunden, während Aunett in keiner einzigen Berliner Probe dieselben nachweisen konnte. Letzterer Autor untersuchte jedoch in Liverpool die Margarine mit positivem Ergebniss. Es scheinen also bei der Margarine die Verhältnisse ebenso zu liegen wie bei der Butter, und zwar in dem Sinne, dass die aus grösseren Fabriken stammende Margarine häufiger inficirt ist als die aus kleineren Betrieben.

Da, wie wir gesehen haben, in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten auf das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Marktbutter und der Margarine hingewiesen wurde, so war die von Oskar Liebreich angeregte Idee „des Ersatzes der bei der Kunstbutter-(Margarine-)Fabrikation benutzten Milch durch eine Lösung von Emulsin, bezw. durch die das Emulsin enthaltende Mandelmilch“ mit Freuden zu begrüssen. Man nahm an, dass das neue, aus ausgeschmolzenem Rinderfett und süsser Mandelmilch hergestellte Präparat, welches unter dem Namen „Sana“ seit ca. einem Jahre in den Handel kommt, frei sei von gesundheitsschädlichen Keimen, besonders von Tuberkelbacillen, da als Quelle dieser bei der Margarine bisher die zur Bereitung verwandte Milch angesehen wurde. Als weitere Quelle der in der Kunstbutter enthaltenen Tuberkelbacillen ist jedoch unseres Erachtens das zur Verwendung kommende Fett zu berücksichtigen, welches erkrankte Lymphdrüsen enthalten kann. Dass

die in letzteren gewöhnlich reichlich enthaltenen Krankheitserreger bei der Art der Herstellung der Margarine nicht abgetödtet werden, ist bereits durch Scala und Alessi festgestellt worden. Thatsächlich wird nicht selten sehr schlechtes Material zur Herstellung der Margarine verwendet, wie in einem über Kunstbutter erstatteten Berichte des Reichsgesundheitsamts näher dargelegt wird. Was insbesondere die Tuberkelbacillen anbetrifft, so wissen wir, dass dieselben bei einer Temperatur von ca. 45°, bei welcher gewöhnlich die zur Darstellung der Margarine benutzten Fette geschmolzen werden, lebensfähig bleiben. Dass die in den Fetten eingeschlossenen Lymphdrüsen sicherlich nicht zu selten tuberkulös erkrankt sind, darf nicht Wunder nehmen, da ja der Beginn der Tuberkulose sich gerade in den Lymphdrüsen lokalisirt. Diese zweite für die Margarine und somit auch für die Sana in Betracht kommende Quelle der Tuberkelbacillen könnte nur dann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, wenn die in den Fetten eingeschlossenen Krankheitserreger durch ein geeignetes Verfahren abgetödtet wären.

Da sich das Sana-Präparat nur durch das Fehlen der Milch und durch den Mandelmilchersatz von der Margarine unterscheidet, so hätte nach dem oben Gesagten die Voraussetzung, der milchfreie Buttersatz sei frei von Tuberkelbacillen erst durch hinreichende Versuche bewiesen werden müssen. Die ist leider nicht geschehen, sondern lediglich gestützt auf obige Voraussetzung, haben bekannte Autoren das Präparat gerade für die Kinderernährung warm empfohlen, in dem guten Glauben, dass durch das Fehlen der Kuhmilch die Möglichkeit einer Tuberkuloseinfektion ausgeschlossen sei. Leider habe ich in verschiedenen von mir bisher untersuchten Sana-Proben lebende Tuberkelbacillen nachweisen können. Meine positiven Ergebnisse würden demnach, falls bei der Fabrikation der Sana jede Beimengung von Milch in der That ausgeschlossen ist, die bereits von den italienischen Autoren bewiesene Thatsache des Vorkommens von Krankheitserregern in den bei der Margarinefabrikation verwendeten Fetten bestätigen. So lange also bei der Sana-Fabrikation keine Verbesserungen in der oben angedeuteten Richtung eintreten und das Fehlen der Tuberkelbacillen nicht durch wiederholte bakteriologische Untersuchungen in einwandfreier Weise bewiesen wird, so lange haben wir nicht das Recht, das Sana-Präparat der Margarine, geschweige denn der Naturbutter vorzuziehen und dem Publikum mit dem Hinweise zu empfehlen, dass die Sana die Gefahren ausschliesse, welche Kindern durch Genuss tuberkelbacillenhaltiger Natur- und Kunstbutter erwachsen können. Ueberhaupt muss es als eine Nothwendigkeit hingestellt werden, dass in Zukunft neue Nährpräparate, welche mit dem Hinweis des Freiseins von pathogenen Keimen empfohlen werden, auch thatsächlich daraufhin untersucht worden sind, noch bevor sie auf den Markt kommen. Denn die Voraussetzung, dass ein auf bestimmte Weise hergestelltes Präparat gewisse Schädlichkeiten ausschliesse, wird erst dann zur Gewissheit, wenn das Präparat wiederholentlich untersucht und einwandsfrei befunden wird. Woher auch immer die in der Sana gefundenen Tuberkel-

bacillen stammen mögen, es wäre Pflicht Derjenigen gewesen, die das Präparat gerade für Kinder und Kranke mit dem Hinweis auf das Fehlen von Tuberkelbacillen empfehlen, die Sana einer eingehenden bakteriologischen Untersuchung zu unterziehen, um jegliche Fehlerquelle auszuschalten.

Verehrte Anwesende! Sie haben aus meinen Ausführungen ersehen, wie häufig unsere Molkereiprodukte Tuberkelbacillen enthalten und welche Gefahren daraus der menschlichen Gesundheit erwachsen können.

Bezüglich der Prophylaxe möchte ich hier nur kurz die Hauptpunkte erwähnen. Eine staatliche Kontrolle des Milchviehes bezüglich des Vorkommens der Tuberkulose durch strenge Beobachtung, insbesondere obligatorische Tuberkulinimpfung ist anzustreben, wie sie schon in Frankreich und Dänemark eingeführt ist. Vor Allem müssen die eutertuberkulösen Kühe ausgerottet und von der Milchgewinnung gänzlich ausgeschlossen werden. Eine besondere Aufmerksamkeit ist der Säuglings- und Kindermilch zuzuwenden, zumal die Kuhmilch als Ersatz für Muttermilch dient. Auch die Milch für Rekonvalescenten und Kranke soll nur von gesunden Kühen stammen. Eine erhöhte Aufmerksamkeit erfordern ferner die Sammelmolkereien wegen der Gefährlichkeit ihrer Mischmilch. Diese sollte am besten nur pasteurisirt in den Handel kommen. Da das Kochen der Milch ein sicheres Mittel ist, um die Gefahr der Uebertragung der Tuberkulose durch dieselbe zu beseitigen, so soll jede nicht einwandsfreie Milch nur im gehörig gekochten Zustande genossen werden. Gegen die Gefahren, welche von Seiten der Milchprodukte, namentlich der Butter, des Rahms etc. drohen, wäre vorläufig als bestes Mittel das Pasteurisirungsverfahren zu begrüssen. Durch unsere Untersuchungen der Berliner Marktbutter angeregt, haben verschiedene Berliner Molkereien dasselbe bereits eingeführt, ohne den Geschmack des Publikums in empfindlicher Weise zu berühren. Auch bezüglich der Kunstbutter würde eine Vernichtung der Tuberkelbacillen in den Ausgangsmaterialien durch erhöhte Temperaturen anzustreben sein.

Die prophylaktischen Maassnahmen, welche von der Regierung neuerdings gegen die Ausrottung der menschlichen Tuberkulose getroffen werden, sollten unseres Erachtens auch auf eine strengere Ueberwachung der Milch und Milchprodukte ausgedehnt werden. Die Gefahren, welche unseren Kindern durch den Genuss tuberkelbacillenhaltiger Milch drohen, sind zweifellos; ihnen zu steuern besitzen wir, wie wir oben mehrfach betont haben, in dem Tuberkulin ein werthvolles Hülfsmittel. Die Tuberkulose der Rinder ist namentlich mit Rücksicht auf ihre grosse Verbreitung und stetig wachsende Zunahme, sowie hinsichtlich der grossen Gefahren des Genusses der Milch tuberkulöser Kühe, sicherlich die für den Menschen wichtigste und gefährlichste aller Thierseuchen und bedarf der ernstesten Aufmerksamkeit von Seiten der prophylaktischen Medicin und des Staates.

Safranfälschungen und Safranessenz.

Von

W. Fresenius und **L. Grünhut.**

Vortrag, gehalten von L. Grünhut auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Der Safran ist seit jeher in besonderem Maasse der Gegenstand von Verfälschungen gewesen, weil sein hoher Preis, der auch jetzt noch 125 Mark für ein Kilogramm beträgt, in hervorragender Weise den Anlass dazu bot. Nicht nur, dass man der gepulverten Waare grosse Mengen fremder Bestandtheile zusetzte, früher als bei anderen Gewürzen hat man begonnen, auch die unzerkleinerte Drogue zu verfälschen. Neben dem Zusatz fremder, dem Safran ähnlicher, oder ihm ähnlich gemachter Pflanzentheile ist hier vor Allem die Beschwerung mit Mineralsalzen zu nennen, die längst bekannt und in der Litteratur wiederholt erwähnt ist. Ein besonders eklatanter Fall dieser Art wurde von M. Adrian[1]) beschrieben, in welchem Borax, Natriumsulfat, neutrales Kaliumtartrat, Ammonnitrat und etwas Natriumchlorid, im Ganzen 38,6 % dieser Salze, als Beschwerungsmittel gedient hatten.

Aehnlich gefälschte Safranproben lagen auch uns in der letzten Zeit zur Untersuchung vor. Wenn wir unsere Ergebnisse an dieser Stelle ausführlich mittheilen, so geschieht dies vor Allem deshalb, weil wir die betreffenden Verfälschungen als besonders raffinirte erkannten. Wir möchten aber diese Gelegenheit ausserdem benutzen, um ausdrücklich darauf hinzuweisen, wie nothwendig es ist, in solchen Fällen vollständige quantitative Analysen anzustellen. Eine abgekürzte Untersuchung, etwa eine Bestimmung des Wassers und der Asche, die man durch eine qualitative Untersuchung der letzteren ergänzt hätte, würde in den zu beschreibenden Fällen nicht einmal ausgereicht haben, die Art der vorgenommenen Beschwerung zu erkennen, geschweige denn deren Procentsatz anzugeben.

I. Untersuchung zweier gefälschter Safranproben.

Wir berichten zunächst über zwei Proben von ganzem Safran, die uns im März 1899 direkt von Valencia mit dem Bemerken zugingen, dass sie das Neueste darstellten, was zur Zeit auf dem Gebiete der Safranfälschungen üblich sei. Es wurde hinzugefügt, dass es spanischen Chemikern nicht gelungen sei, die Art der Verfälschung sicher zu erkennen. Vielleicht ist dieses angebliche Unvermögen der dortigen Fachgenossen darauf zurückzuführen, dass sie den eben erwähnten Gesichtspunkt nicht ausreichend berücksichtigten.

Beide Proben waren von schöner lebhafter Farbe und enthielten keine pflanzlichen Bestandtheile, die nicht von Crocus sativus herrührten. Dennoch

[1]) Archiv der Pharmacie 1889, **227**, 426.

unterschieden sie sich bereits durch den Augenschein von guter Handelswaare. Letztere soll bekanntlich nur die dreifädigen Narben der Pistille der Crocusblüthe enthalten. Unsere beiden Proben wiesen jedoch — wenn auch in geringer Menge — neben diesen Narben auch ganze Griffel, ferner Fruchtknoten und Stückchen von Blumenblättern auf. Insbesondere die Griffel sind auf den ersten Blick an ihrer blassgelben Farbe leicht kenntlich.

Fremde Farbstoffe waren weder in dieser, noch in den weiter unten zu beschreibenden anderen Präparaten vorhanden. Der Beweis ihrer Abwesenheit gelang ohne Weiteres mit Hülfe der Kapillaranalyse, die wir stets in der von E. Vinassa[1]) empfohlenen Form ausführen. Wir erhielten in allen Fällen Farbenzonen von derselben Ausdehnung und den gleichen Nüancen, welche der vergleichend mit untersuchte bestimmt reine Safran geliefert hatte.

Die beiden Proben, von denen zunächst die Rede ist, unterschieden sich dagegen in ihrem Griff, wenn auch in geringem Maasse, so doch immerhin merklich, von reinem Safran. Sie fühlten sich nicht so weich an, wie dieser, sondern waren deutlich härter. Dieser Unterschied ist jetzt, nach $1\frac{1}{2}$jähriger Aufbewahrung, noch etwas grösser geworden.

Die erste Probe ergab uns einen Feuchtigkeitsgehalt von 24,60 % (bestimmt durch Trocknen bei 100° C.), einen Aschengehalt von 26,62 %[2]); es bleiben also für aschefreie Trockensubstanz nur 48,78 % übrig. Nimmt man an, dass reiner Safran im Durchschnitt 80 % aschefreie Trockensubstanz enthält, so würde sich hieraus ergeben, dass die Waare nicht mehr als 61 % Safran enthalten kann, dass also 39 % Wasser und Mineralstoffe als Beschwerung anzusehen sind. Die nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass letztere Zahl noch erheblich zu niedrig ist.

Die Asche enthielt als Hauptbestandtheile Magnesia und Alkalien, ferner Schwefelsäure, Borsäure und in bereits wesentlich zurücktretenden Mengen Phosphorsäure. Eine quantitative Bestimmung[3]) dieser Bestandtheile ergab

Magnesia (MgO)	Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Schwefelsäure (SO_3)	Borsäure (B_2O_3)	Phosphorsäure (P_2O_5)
4,33 %	0,43 %	5,27 %	8,11 %	7,45 %	0,14 %

Die zur Beschwerung verwendeten Salze sind hiernach Magnesiumsulfat und Borax. Die Analyse ergab jedoch eine Natronmenge, welche grösser ist, als diejenige, welche der gefundenen Borsäuremenge entspricht. 7,45 % Borsäure (B_2O_3) brauchen zur Bildung von Borax ($Na_2B_4O_7$) nur 3,30 % Natron (Na_2O);

[1]) Archiv der Pharmacie 1892, **231**, 353.

[2]) Reiner Safran enthält nach G. Kuntze und A. Hilger (Arch. Hyg. 1888, **8**, 468) nicht mehr als 7 % Asche und 17 % Feuchtigkeit.

[3]) Selbstverständlich wurde die Schwefelsäurebestimmung in einem wässerigen Auszuge des Safrans vorgenommen. Die Asche lieferte bis zu 3 % weniger als dieser Auszug, weil Schwefelsäure durch schmelzenden Borax ausgetrieben wird. — Für die Borsäurebestimmung bedienten wir uns hier, wie in den folgenden Fällen, des ausgezeichneten maassanalytischen Verfahrens von M. Hönig und G. Spitz (Zeitschr. angew. Chem. 1896, 549).

die Analyse lieferte statt dessen 5,27 %. Der Ueberschuss von 1,97 % Natron kann unmöglich der Safranasche angehören[1]); es ist somit bewiesen, dass neben den genannten Salzen auch Aetznatron zur Beschwerung verwendet wurde.

Selbstverständlich wird durch diesen Alkalizusatz eine äquivalente Menge des Borax — in unserem Fall rund drei Fünftel des vorhandenen — in das neutrale Natriumborat ($Na_2B_2O_4$) übergeführt, welches aus seiner wässerigen Lösung mit 8 Molekülen Krystallwasser auskrystallisirt[2]), sich also auch in dieser Form auf der Safranoberfläche beim Eintrocknen ausscheidet.

Der Alkali-Zusatz hat nach unserer Meinung den Zweck die Löslichkeit des Borax in Wasser, die nur sehr gering ist, zu erhöhen, und die Herstellung von hinreichend concentrirten Lösungen für die Imprägnirung des Safrans zu ermöglichen. Vielleicht verbindet sich hiermit für den Fälscher der weitere Vortheil, dass das neutrale Natriumborat beim Austrocknen des beschwerten Safrans sich nicht in deutlichen Krystallen auf der Drogue ausscheidet, wozu sonst der Borax grosse Neigung besitzt und dadurch das äussere Ansehen der Waare zum Nachtheil des Fälschers beeinträchtigt. Wir erwähnen noch, dass die aufgefundenen drei Beschwerungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur neben einander in Lösung vorhanden sein können, ohne sich gegenseitig auszufällen, dass also das Aufbringen derselben auf den Safran vermuthlich in einem Bade geschehen konnte.

Es zeugt von besonderem Geschick des Fälschers, dass er zur Beschwerung nur krystallwasserhaltige Salze wählte, dass es ihm also gelang, mit dem mineralischen Beschwerungsmittel zugleich noch erhebliche Mengen von Wasser dem Safran einzuverleiben. Borax und Bittersalz halten sogar beide einen Theil ihres Krystallwassers noch bei Temperaturen oberhalb 100° C. fest, so dass es nicht einmal gelingt, durch Trocknen der Safranprobe im Wassertrockenkasten eine richtige Wasserbestimmung vorzunehmen. Bittersalz ($Mg SO_4 + 7 H_2O$) verliert bei 100° C. nur 5 von seinen 7 Molekülen Krystallwasser[3]), Borax ($Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2 O$) nur 8 von seinen 10 Molekülen[4]). Die Menge Wasser, welche hiernach in dem bei 100° getrockneten Safran noch zurückgehalten wird, die sich also der direkten Analyse entzieht, berechnet sich auf Grund der nachgewiesenen Mengen der beiden Salze zu 3,51 %.

Wir müssen an dieser Stelle erwähnen, dass, ausser der eben besprochenen, noch eine zweite — in demselben Sinne wirkende — Fehlerquelle bei der Wasserbestimmung sich geltend macht. Gmelin-Kraut[5]) giebt an, dass das neutrale Natriumborat nach dem Entwässern schnell Kohlensäure aus der Luft anzieht, um schliesslich vollständig in ein Gemenge von Borax und Natrium-

[1]) Vergl. die von G. Kuntze (Vierteljahresschrift Nahrungs- und Genussmittel 1888, 2, 223) gegebenen Mittelwerthe für die Zusammensetzung der Safranasche.

[2]) R. Benedikt, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1874, 7, 701.

[3]) Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie 2, I, 459.

[4]) Ebenda, 920.

[5]) Ebenda 157.

karbonat überzugehen[1]). Trocknen wir unseren Safran behufs Wasserbestimmung bei 100°, so werden wir mit einer solchen Kohlensäure-Aufnahme unbedingt zu rechnen haben und den Wassergehalt mithin weiter auch um den Betrag der aufgenommenen Kohlensäure zu niedrig finden. Wir haben von einer quantitativen Ermittlung der Grösse dieses Fehlers abgesehen, weil er auf die Berechnung der Menge der Beschwerungsmittel ohne Einfluss ist. Nur erscheint natürlich deshalb in der folgenden Aufstellung die Menge des hygroskopischen Wassers um den betreffenden Betrag zu gering, dagegen die Menge der aus der Differenz ermittelten „sonstigen Bestandtheile“ zu gross.

Unter diesem Vorbehalt ergiebt sich die Zusammensetzung der analysirten Safranprobe auf Grund der gemachten Ueberlegungen wie folgt:

Beschwerungsmittel	Bittersalz ($MgSO_4$, 7 H_2O)	25,50 %
	Borax ($Na_2B_4O_7$, 10 H_2O)	8,23 -
	Neutrales Natriumborat ($Na_2B_2O_4$, 8 H_2O)	17,49 -
Safran	Hygroskop. Feuchtigkeit	2,05 -
	Sonstige Bestandtheile (Differenz) . . .	46,73 -
		100,00 %

Die Beschwerung durch krystallwasserhaltige Mineralsalze beträgt also 51,22 %. Ob der Rest von 48,78 % reiner Safran ist, oder ob nicht noch organische Beschwerungsmittel vorliegen, haben wir nicht untersucht. Der niedrige Phosphorsäuregehalt (0,14 %) könnte fast als ein Anzeichen hierfür angesehen werden, doch sprach ein kolorimetrischer Versuch, den wir nach Vinassa anstellten, dagegen. 50 ccm eines im Verhältniss 1 : 1000 hergestellten wässerigen Extraktes des Safrans hatten dieselbe Farbentiefe, wie 50 ccm Wasser + 3,0 ccm 10 %-ige Kaliumbichromatlösung. Das würde einem Safrangehalt von 50 bis 57 % entsprechen, d. h. mit unseren sonstigen Ergebnissen gut übereinstimmen. — Der Petrolätherextraktgehalt unserer Probe betrug 0,43 %[2]).

Die zweite der von uns untersuchten Proben entstammte derselben Quelle, wie die erste, und glich ihr auch in ihrer äusseren Beschaffenheit; sie hatte einen Aschengehalt von 28,82 % und einen Trockenverlust von 15,82 %. Berechnet man in gleicher Weise wie vorhin aus der aschefreien Trockensubstanz den wahren Safrangehalt, so findet man eine Beschwerung von 31 %. Aber auch hier erweist sich eine solche Berechnungsweise als trügerisch und zu niedrige Ergebnisse liefernd.

Die Asche bestand vorwaltend aus Kali, Natron, Borsäure und Kohlensäure der Safran selbst enthielt jedoch keine merklichen Mengen von kohlensauren Salzen. Wir vermutheten deshalb zunächst die Gegenwart eines organischen Kalisalzes, konnten uns jedoch davon überzeugen, dass keines der etwa in Betracht

---

[1]) Auch die wasserhaltigen Krystalle des Salzes unterliegen nach Gmelin-Kraut dieser Umwandlung, jedoch nur „allmählich“. Dass unsere Safranproben kohlensäurefrei geblieben waren, verdanken sie dem Umstand, dass wir sie in verschlossenen Gefässen, also vor Kohlensäure geschützt, aufbewahrt hatten.

[2]) Vergl. H. Bremer, Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1896, 3, 439.

kommenden Salze, wie Acetat, Tartrat, Oxalat etc. zugegen war. Vielmehr stellte sich heraus, dass der Safran Kalisalpeter enthielt, der beim Veraschen bei Gegenwart organischer Substanz in das Karbonat überging[1]). Seine Gegenwart verrieth sich schon durch das eigenartige Funkensprühen beim Einäschern, der sichere Nachweis konnte am besten durch die Diphenylaminreaktion geführt werden, durch Ueberschichten eines verdünnten wässerigen Auszuges des Safrans auf eine Auflösung von Diphenylamin in koncentrirter Schwefelsäure. Eine Verwechslung mit der bekannten blauen Farbenreaktion, welche der Safranfarbstoff mit koncentrirter Schwefelsäure giebt, ist ausgeschlossen; denn wir konnten uns davon überzeugen, dass diese unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen überhaupt nicht auftritt. Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure wurde nach Ulsch ausgeführt; sie lieferte im Verein mit den übrigen quantitativen Bestimmungen folgende Ergebnisse:

Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Salpetersäure (N_2O_5)	Borsäure (B_2O_3)	Phosphorsäure (P_2O_5)
15,04 %	4,44 %	6,91 %	8,89 %	0,33 %

Man erkennt leicht, dass Borsäure und Natron nahezu in dem Molekularverhältniss zugegen sind, in welchem sie zu Borax zusammentreten, dass aber eine wesentlich — nämlich um 9,01 % Kali (K_2O) — grössere Menge Kali vorhanden ist, als der gefundenen Salpetersäuremenge entspricht. Also auch diese Waare enthält gleich der vorhergehenden überschüssiges Alkali, und zwar in erheblichen Mengen, und vermuthlich in derselben Absicht zugesetzt, die wir bereits vorhin andeuteten.

Der Alkaliüberschuss ist in diesem Falle so gross, dass er nicht nur zur vollständigen Ueberführung des Borax in neutrale Borate ausreicht, sondern dass auch darnach noch freies Alkali zurückbleibt. Aus einer Lösung, die Alkali im Ueberschuss enthält, krystallisirt aber das neutrale Natriumborat ($Na_2B_2O_4$) nicht — wie aus einer im richtigen Molekularverhältniss zusammengesetzten — mit 8 Molekülen Wasser aus, sondern nach Benedikt's Beobachtungen mit 4 Molekülen Wasser Neutrales Kaliumborat ($K_2B_2O_4$) scheidet sich dagegen nach Atterberg[2]) aus derartigen Lösungen mit 3 Molekülen Krystallwasser ab. Diese Krystallwassergehalte werden demnach im vorliegenden Falle für die Berechnungen zu Grunde gelegt werden müssen. Wir müssen ferner annehmen, dass von den vorhandenen beiden Basen das Kali als die stärkere vollständig an Borsäure gebunden und der frei zurückgebliebene Alkali-Rest auf Natron (Na OH) zu berechnen ist.

Wir erwähnen, dass auch hier wieder die Feuchtigkeitsbestimmung wegen der oben auseinandergesetzten Eigenschaften der neutralen Alkaliborate[3]) und wegen der Gegenwart freien Alkalis einen zu niedrigen Wassergehalt finden

[1]) Das bereits erwähnte Verhalten der entwässerten neutralen Alkaliborate bedingt eine weitere Steigerung des Kohlensäuregehaltes der Asche.

[2]) Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie 2, I, 919.

[3]) Auch wasserfreies neutrales Kaliumborat zieht Kohlensäure aus der Luft an, wie schon Berzelius beobachtete.

lässt und dass andererseits die Aschenbestimmung kein Maass für den Mineralstoffgehalt des Safrans giebt, weil beim Einäschern die ursprünglich vorhandenen Salze in ganz andere übergehen. Eine Berechnung der Salze ergiebt, dass die Beschwerung insgesammt 43,42% beträgt. Die Einzelwerthe sind die folgenden:

Beschwerungsmittel	Kalisalpeter (KNO_3)	12,94 %
	Neutrales Kaliumborat ($K_2B_2O_4$, $3 H_2O$)	20,86 -
	Neutrales Natriumborat ($Na_2B_2O_4$, $4 H_2O$)	6,41 -
	Aetznatron ($NaOH$)	3,21 -
Safran	Hygroskopische Feuchtigkeit	8,43 -
	Sonstige Bestandtheile (Differenz)	48,15 -
		100,00 %

Der nach Vinassa[1]) bestimmte kolorimetrische Vergleichswerth für einen 0,1%-igen wässerigen Auszug dieses Safrans betrug 4,5 ccm 10%-ige Kaliumbichromatlösung; der Petrolätherextrakt betrug 0,46 %.

Wir erwähnten schon, dass beide Proben nicht nur beschwert, sondern auch durch Beimischung anderer Blüthentheile als der Narbe verunreinigt waren. Vor einigen Jahren ist uns wiederholt ganzer Safran vorgekommen, bei welchem die Verfälschung sich lediglich auf diese ungehörigen Zusätze, die jedoch dann recht erheblich waren, beschränkte. Einige wenige quantitative Bestimmungen, die wir an zwei derartigen Proben vornahmen, theilen wir im Folgenden mit:

		A.	B.
Trockenverlust		15,98 %	12,47 %
Wasserlösliche Asche		2,21 -	4,59 -
Unlösliche Asche (einschliesslich Sand)		3,70 -	3,40 -
Sand		—	1,88 -
Phosphorsäure (P_2O_5) (in Procenten der Asche)	wasserlöslich	4,27 -	2,33 -
	unlöslich	6,67 -	5,27 -
	insgesammt	10,94 -	7,60 -

Hiernach scheinen in Beziehung auf den Phosphorsäuregehalt und auf die Löslichkeit der Phosphorsäure gewisse Unterschiede gegenüber reinem Safran zu bestehen, denn die Asche des letzteren enthält nach G. Kuntze und A. Hilger[2]) 8,35% in Wasser lösliche und 5,18% in Säuren lösliche, insgesammt 13,53 % Phosphorsäure.

Reine Safransorten lassen nach denselben Autoren stets ein farbloses Gewebe zurück, wenn man 0,1 bis 0,2 g auf einem kleinen Filter mit 400 bis 500 ccm siedendem Wasser behandelt. Dieses Merkmal versagte bei beiden Proben, es blieben stets gelb gefärbte Blüthentheile zurück, die den Rest ihrer Färbung sehr fest hielten. Dennoch liess sich die Gegenwart fremder Farbstoffe in keiner Weise darthun.

Die Menge der neben den Narben vorhandenen unzulässigen anderen Blüthentheile wurde bei Probe A durch Auslesen mit der Lupe zu rund 20% ermittelt.

---

1) a. a. O.

2) Arch. Hyg. 1888, 8, 469.

II. Untersuchung von Safranessenz.

Im Laufe dieses Jahres erhielten wir aus Spanien eine Flüssigkeit zugesandt, die als „Safranessenz“ bezeichnet war. Ueber die Herstellung derselben und über die Bestimmung, der sie dienen soll, konnten wir nichts erfahren; im Gegentheil, man wünschte vielmehr von uns zu hören, wieviel „Safran“ darin enthalten sei und wie man eine solche Essenz herstellen könne.

Die Safranessenz ist eine safranfarbene, nicht allzu tief gefärbte, schwere Flüssigkeit. Ihr specifisches Gewicht ist bei 15° C. = 1,3779. Bei ruhigem Stehen setzt sich auf der Oberfläche eine geringe Menge lichtgelber Partikel ab, die sich auf Grund mikroskopischer Untersuchung als stark macerirte kleine Fragmente von Crocusnarben deuten lassen.

Die darunter stehende Flüssigkeit ist klar und reagirt alkalisch. Sie liefert beim Trocknen bei 100° 51,86 % Trockensubstanz und enthält 25,75 % Asche. Auch die Asche reagirt stark alkalisch, sie enthält von Basen nur Kali und Natron; von Säuren sind Kohlensäure und Borsäure reichlich, Phosphorsäure in geringen Mengen, Chlor in Spuren vorhanden. Die Essenz selbst enthält dagegen keine Kohlensäure, wohl aber Salpetersäure. Es herrschen also dieselben Verhältnisse, wie bei der zweiten der beschwerten Safranproben. Organische Säuren, sowie Ammonsalze waren nicht zugegen. Ein Destillationsversuch zeigte, dass ausser Wasser sich keine flüchtigen Substanzen vorfanden. Durch Kapillaranalyse konnte festgestellt werden, dass kein anderer Farbstoff als Safranfarbstoff vorhanden war.

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Mineralbestandtheile ergab folgende Werthe:

Kali (K_2O)	Natron (Na_2O)	Salpetersäure (N_2O_5)	Borsäure (B_2O_3)	Phosphorsäure (P_2O_5)
12,18 %	2,84 %	5,36 %	6,18 %	0,07 %

Wiederum stehen, wie bei der zweiten beschwerten Safranprobe, Borsäure und Natron in demselben Molekularverhältniss wie im Borax; wiederum ist aber auch das Kali der Salpetersäure gegenüber in grossem Ueberschuss vorhanden, und zwar beträgt derselbe 7,51 % K_2O, entsprechend 8,94 % KOH.

Die Essenz enthält auch organische Substanzen in grösserer Menge. Wieviel davon zugegen ist, lässt sich jedoch aus den schon früher auseinandergesetzten Gründen nicht ohne Weiteres aus der Differenz zwischen Gesammttrockensubstanz und Asche ermitteln. Um hier zu einem klaren Einblick zu gelangen, haben wir noch eigene Versuche über das Verhalten einer Mischung von Borax und Aetzkali beim Trocknen bei 100° C. angestellt.

0,3821 g krystallisirter Borax wurde mit 4 ccm absolut kohlensäurefreier Normalkalilauge, enthaltend 0,2145 g KOH, eingedampft und die Mischung 4 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet. Sie wog alsdann 0,5652 g; bei weiterem 2-stündigen Trocknen änderte sich das Gewicht nur noch um Decimilligramme. Ein Parallelversuch ergab einen Trockenrückstand von 0,5553 g.

Auch nach dem Feinreiben erfolgte keine weitere wesentliche Gewichtsabnahme bei fortgesetztem Trocknen. Eine Mischung von krystallisirtem Borax und Kali ändert also ihr Gewicht beim Trocknen nur sehr unbedeutend. Das ist nun freilich nicht etwa darauf zurückzuführen, dass der Borax bei Gegenwart von Kali alle 10 Moleküle seines Krystallwassers festhielte. Im Gegentheil! Wohl verliert er einen Theil dieses Wassers, aber der Verlust wird nahezu ausgeglichen dadurch, dass die Salzmischung beim Eindampfen Kohlensäure aus der Luft aufnimmt und diese festhält, so dass sie in grossen Mengen darin nachgewiesen werden konnte. Dieses Verhalten ist auf Grund der in vorliegender Abhandlung erwähnten Beobachtungen in folgender Weise zu erklären:

Wir haben für unseren Versuch Borax und Kali im Molekularverhältniss 1 : 4 angewendet und es wird sich zunächst in der wässerigen Lösung eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung vollziehen müssen:

$$Na_2B_4O_7 + 4\,KOH = 2\,K_2B_2O_4 + 2\,NaOH + H_2O.$$

Während des Entwässerns wird jedoch durch Kohlensäureaufnahme sowohl das $(NaOH)_2$ in Na_2CO_3 übergehen, als auch das entstandene Kaliumbiborat sich umsetzen nach der Gleichung

$$2\,K_2B_2O_4 + CO_2 = K_2B_4O_7 + K_2CO_3.$$

Beim Trocknen bei 100° C. hält nun das Biborat sowohl, als auch das Kaliumkarbonat[1]) je 2 Moleküle Krystallwasser zurück, während das Natriumkarbonat völlig entwässert wird. Eine wässerige Lösung von $Na_2B_4O_7$, $10\,H_2O + 4\,KOH$ hinterlässt also beim Eindampfen und Trocknen bei 100° eine Mischung von $K_2B_4O_7$, $2\,H_2O + K_2CO_3$, $2\,H_2O + Na_2CO_3$. Nach dieser Darlegung hätten wir bei unseren Versuchen 0,5506 g Trockenrückstand erhalten müssen, was mit den gefundenen Ergebnissen annähernd übereinstimmt.

Wir halten uns daher für berechtigt die folgende Berechnung im Sinne dieser Ueberlegungen durchzuführen. Aus unserer Analyse ergiebt sich, dass zur Herstellung von 100 Theilen Safranessenz unter Anderem 16,87 Theile krystallisirter Borax ($Na_2B_4O_7$, $10\,H_2O$) und 8,94 Theile Aetzkali (KOH) verwendet wurden. Diese beiden Bestandtheile konnten nach den vorstehenden Auseinandersetzungen nicht mehr als 1,57% Trockenverlust bei 100° C. erleiden. Eine direkte Wasserbestimmung in der Safranessenz ergab 48,14%; es müssen also 48,14—1,57 = 46,57% Lösungswasser vorhanden sein, da andere krystallwasserhaltige Salze nicht aufgefunden wurden.

So kommen wir zu folgender vorläufiger Aufstellung des Receptes der Safranessenz:

Lösungswasser	46,57 %
Krystallisirter Borax ($Na_2B_4O_7$, $10\,H_2O$)	16,87 -
Kali (KOH)	8,94 -
Kalisalpeter (KNO_3)	10,03 -
Organische Substanz (Differenz)	17,59 -
	100,00 %

[1]) Vergl. Mulder in Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie 2, I, 22.

Wir haben noch die organischen Substanzen näher untersucht und zunächst eine Bestimmung der vorhandenen Safranextraktstoffe vorgenommen. Eine Crocetin-Bestimmung nach Kuntze und Hilger ergab 0,04 %; es kann folglich für die Essenz nicht mehr als 0,4 % Safran verwendet worden sein, weil dieser nicht mehr als 10 % Crocetin enthält. Damit stimmt hinreichend das Ergebniss eines kolorimetrischen Versuches überein. 10 g der Essenz wurden auf 50 ccm verdünnt. Diese Lösung hatte dieselbe Farbentiefe wie 50 ccm Wasser + 2,0 ccm 10 %-ige Kaliumbichromatlösung. Auf Grund von Vinassa's Angaben berechnet sich hieraus ein Safrangehalt der Essenz von 0,2 %.

Der Hauptbestandtheil der organischen Substanzen ist Rohrzucker. Die direkte Zuckerbestimmung mit Fehling's Lösung ergab 1,65 %, berechnet als Invertzucker; die Zuckerbestimmung nach der Inversion (Zollvorschrift) 12,08 %. Aus der Differenz beider ergiebt sich ein Rohrzuckergehalt von 9,91 %. Hiermit stimmt das Ergebniss der Polarisation wenigstens qualitativ überein. Die saccharimetrische Normallösung drehte im 200 mm-Rohr direkt + 17,7° Ventzke, nach der Inversion (Zollvorschrift) + 1,1° Ventzke. Nach Clerget berechnet sich hieraus ein Rohrzuckergehalt von 12,50 %. Die Abweichung von dem Ergebniss der Gewichtsanalyse erklärt sich wohl zwanglos daraus, dass bei Gegenwart so vieler Mineralstoffe die Clerget'sche Formel nicht mehr streng richtig ist.

Der Rest der organischen Substanzen lässt sich nicht mit der gleichen Gewissheit bestimmen, wie die bisher angeführten. Dass Glycerin nicht zugegen ist, konnten wir freilich noch sicher nachweisen, im Uebrigen aber mussten wir uns mit Vermuthungen begnügen, auf welche wir durch die hohe Polarisation geführt wurden. Eine 9,9 %-ige Zuckerlösung hätte nur + 9,9° Ventzke drehen dürfen; in der That haben wir jedoch + 17,7° beobachtet. Dies, sowie die Rechtsdrehung nach erfolger Inversion, spricht deutlich für die Gegenwart stark rechtsdrehender Substanzen[1]). Da wir die Abwesenheit von Pentosanen beweisen konnten, also Gummi und Pflanzenschleime ausgeschlossen sind, so bleibt eigentlich nur noch die Annahme übrig, dass Dextrine, bezw. Stärkesyrup zugegen sind. Das steht auch im Einklang mit dem Auftreten der 1,65 % Fehling'sche Lösung direkt reducirenden Zuckers, die hiernach als Dextrose zu deuten wären.

Leider ist der positive Nachweis des Dextrins, bezw. seine genaue Bestimmung unmöglich. Die in den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung etc. von Nahrungs- und Genussmitteln[2]) empfohlene Methode der Alkoholfällung versagt hier, wie in allen den Fällen, wo Dextrin neben Rohrzucker vorhanden ist. Wir haben wiederholt feststellen können, dass auch bei doppelter Alkoholfällung stets Rohrzucker in den Dextrin-Niederschlag mit übergeht. Eine direkte Inversion nach Sachsse ist gleichfalls bei Gegenwart

[1]) Dass die Erhöhung der Drehung nicht etwa durch die Gegenwart der grossen Menge Mineralstoffe bedingt ist, davon haben wir uns wenigstens für die direkte Polarisation durch einen besonderen Versuch überzeugt.

[2]) Heft 1, S. 8.

von Rohrzucker [illegible], und ein Gährversuch bezw. eine Untersuchung des Gährrückstandes ist unmöglich, weil die Flüssigkeit wegen ihres hohen Mineralstoffgehaltes überhaupt nicht gährt.

So bleibt nichts Anderes übrig, als das Dextrin aus der Differenz zu bestimmen, und auf diesem Wege ergiebt sich als endgültige Zusammensetzung der Safranessenz:

Lösungswasser	46,57 %
Kryst. Borax ($Na_2B_4O_7$, $10 H_2O$)	16,87 -
Kali (KOH)	8,94 -
Kalisalpeter (KNO_3)	10,03 -
Safran	0,40 -
Rohrzucker	9,91 -
Dextrose	1,65 -
Dextrin (Differenz)	5,63 -
	100,00 %

Wir theilten bereits mit, dass wir über Herstellung und Verwendung der Safranessenz direkt nichts erfahren konnten. Vergleicht man jedoch ihre Zusammensetzung mit derjenigen des zweiten beschwerten Safrans, so liegt der Gedanke nahe, dass sie nichts Anderes ist, als eine Lösung, die zur Beschwerung von Safran gedient hat, wobei letzterer beim Eintauchen in die Imprägnirungsflüssigkeit etwas Farbstoff und Extraktstoffe an sie abgegeben hat. Für ein solches Produkt sucht vielleicht ein spekulativer Kopf industrielle Verwerthung, nachdem er ihm den tönenden Namen „Safranessenz“ verlieh.

Ueber Milchuntersuchungen und Milchkontrolle.

Von

Dr. **Oscar Bach**, Kinderarzt in Mainz.

Seit längerer Zeit habe ich es unternommen die hygienischen Verhältnisse der Milchversorgung der Stadt Mainz des Genaueren zu untersuchen. Anlass dazu gaben mir zwei Umstände. Einmal die hohen Morbiditäts- und Mortalitätsziffern unter den Säuglingen, die wie stets und überall in den Sommermonaten übermässig ansteigen und hauptsächlich durch Magen- und Darmerkrankungen verursacht werden, also auf schlechter Ernährung, der Darreichung ungeeigneter Milch beruhen. Der zweite Grund, der Frage der Milchversorgung näher zu treten, war der, dass der einzige Weg, die Gefahr der übermässigen Kindersterblichkeit zu bekämpfen, in Mainz nicht gangbar ist. Es ist nämlich selbst den bemittelten Bevölkerungsklassen hier in Mainz unmöglich, eine einwandfreie Kindermilch zu beschaffen. Was geliefert wird, entspricht nicht den Anforderungen, die man an eine Kindermilch stellen kann, und vollends vermag die grosse Masse des Publikums es nicht, die sehr hohen Preise für diese Milch zu erschwingen. Sie ist auf die Marktmilch angewiesen, und der Erfolg ist der, dass

die Menge mit dem Leben ihrer Kinder die Unfähigkeit, dieselben in geeigneter Weise zu ernähren, zahlen muss.

Wenn wir also helfend eingreifen wollen, so muss es unser Bestreben sein, vor Allem die Marktmilch zu verbessern. Gelingt es, für die Allgemeinheit eine hygienisch gute Milch zu schaffen, so hat man sicherlich schon einen guten Schritt voran gethan. Allerdings darf man darüber das schliessliche Endziel, die Herstellung tadelloser Kindermilch, nicht aus dem Auge lassen. Aber für grössere Bevölkerungskreise wird dies erst gelingen, wenn man die Producenten von dem Werthe einer „aseptischen Milchgewinnung" (Backhaus) überzeugt hat. Dann werden dieselben auch lernen, dass es für sie von Vortheil ist, eine preiswerthe, hohen Ansprüchen genügende Kindermilch zu liefern. Vorläufig sind wir aber noch weit von der Erfüllung dieser Forderung entfernt. Und wenn ich annehme, dass anderwärts die gleichen Verhältnisse wie in meinem Wirkungskreise herrschen, so bin ich sicherlich dazu berechtigt. Ergiebt doch ein Blick in unsere grossen Statistiken[1]), dass im ganzen Reiche die Sterblichkeitsziffern unter den Säuglingen nur in engen Grenzen schwanken. Aus dem gleichen Grunde kann ich auch Baron (Arch. f. Kinderheilkunde 27, Heft 1 u. 2) nicht beipflichten, wenn er behauptet, es habe sich in den letzten Jahren ein merklicher Umschwung auf dem Gebiete der Milchgewinnung vollzogen. Die Milch ist wohl chemisch etwas besser geworden, aber hygienisch ist sie noch eben so angreifbar wie früher. Baron fand ja auch in der zweiten Arbeit fast dieselben Zahlen für den Schmutzgehalt wie in der ersten. In Dresden wird eben wie überall die Hauptmenge der Milch von kleinen Producenten geliefert, und diese haben durchaus noch kein Verständniss gegenüber den Fragen der Hygiene in der Milchgewinnung. Erst in grösseren Betrieben kann man dieses Verständniss finden. Aber dafür zu sorgen, dass es geweckt wird, ist Sache der Aerzte, insbesondere der Medicinalbeamten; vor Allem aber eröffnet sich hier den Behörden, denen die Milchkontrolle direkt unterstellt ist, ein äusserst segensreiches Arbeitsfeld, auf dem sie sich mit den Aerzten wirkungsvoll begegnen können. Wie es den Bemühungen der Behörden gelungen ist, durch strenge Handhabung wohlgebotener Vorschriften die Milch in ihrem Gehalte an Nährstoffen zu verbessern, indem die Landwirthe zu rationellerer Milchwirthschaft erzogen wurden, so erwächst den Behörden fernerhin auch die Aufgabe dahin zu wirken, dass die Milchwirthschaft nicht nur rationell sondern hygienisch in vollem Wortsinn betrieben wird, damit dem Publikum keine grobsinnlich und bakteriell stark verunreinigte Milch geboten wird. Es ist dies keine leichte Aufgabe, da sie den Kampf mit alten Vorurtheilen bedeutet, aber es ist eine lohnende, da sie auf die Hebung der Volksgesundheit abzielt.

Wie eine Milch beschaffen sein muss, dass sie hygienisch nicht zu beanstanden ist, ist durch zahlreiche, allbekannte Arbeiten schon lange dargethan

---

[1]) a) Boekh, Statistisches Jahrbuch der Stadt Berlin 1897. b) Statistik des Deutschen Reiches N. F. 68, Volkszählung 1894. c) Preuss. Statistik, Bd. 132.

(vergl. Baron, l. c.), aber trotzdem scheint es mir nicht unwichtig, immer wieder auf das Fortbestehen dieser die Volksgesundheit schädigenden Beimengungen eines so wichtigen Nahrungsmittels hinzuweisen, so lange die Behörden, denen die Regelung des Milchverkehrs obliegt, vielfach so wenig Interesse für dessen hygienische Seite zeigen. Und doch ist andererseits der Verkehr mit viel weniger wichtigen Nahrungsmitteln viel besser kontrollirt und erfreut sich einer besseren Fürsorge, eine Thatsache, die auch aus dem Vortrage von Heim[1]) erhellt.

In Mainz und dem übrigen Grossherzogthum Hessen soll binnen Kurzem der Milchverkehr neu geregelt werden. Selbstverständlich werden alle Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchuntersuchung und des Milchverkehrs gebührende Berücksichtigung und Ausdruck finden, und auf jeden Fall Bestimmungen über die Milchverunreinigungen und Kindermilch, die vielfach in den Regulativen noch fehlen, aufgenommen und auch scharf angezogen werden.

Von den mir vorliegenden Verordnungen (Mai 1900) sind das Frankfurter Statut, das von Berlin und das von Offenbach bis jetzt die einzigen, die die Verunreinigung der Milch zu verhindern suchen. Die für Plauen geplante Verordnung, die als Muster für die sächsischen dienen kann, enthält keine genauen einschlägigen Bestimmungen. Die bayerischen Verordnungen entstammen dem Jahre 1887, die württembergischen dem Jahre 1886, die badischen dem Jahre 1884, sind also durchaus rückständig.

Die Strassburger Verordnung stammt aus dem Jahre 1898; sie bedeutet aber keinen grossen Fortschritt, da sie keinen Paragraphen enthält, der die Milchverunreinigung wirklich verhindert. Für Preussen hat der Minister des Innern im Mai 1899 Grundsätze erlassen, die bei der Neuordnung des Milchverkehrs als Anhaltspunkte dienen sollen. Da sie in verschiedenen Abschnitten peinlichste Sauberkeit zur Pflicht machen, steht zu hoffen, dass endlich in den Reglements der Provinzialbehörden die von der Wissenschaft schon längst gewürdigte Bedeutung der Verunreinigungen der Milch zum Ausdruck kommt, und die geeigneten Maassnahmen zu ihrer Bekämpfung ergriffen werden, wodurch dann wenigstens in dem grössten Staate Deutschlands eine wesentliche Besserung angebahnt wäre.

Was nun die eigenen Schmutzbestimmungen anlangt, so habe ich im Ganzen 70 Bestimmungen ausgeführt. Die geringste Verunreinigung betrug 3 mg, die grösste 42 mg im Liter. In der Mehrzahl aber bewegten sich die gefundenen Zahlen um 10 mg, so dass man in Mainz auf eine Verunreinigung von 10 mg für 1 Liter rechnen kann, und es stellt diese Zahl einen Werth dar, der nicht durch Addiren und Dividiren ermittelt wurde, sondern nur durch die Untersuchung gewonnen ist. Es hat nämlich keinen Zweck, einen Mittelwerth zu berechnen, da dieser nicht mit der am häufigsten vorkommenden Zahl übereinzustimmen braucht, und diese ist es, die gefunden werden muss, weil sie

[1]) Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1900, 32, 66.

den Maassstab für die in diesem Kreise übliche Stallwirthschaft bildet. Es ist sozusagen der Eindrucksmittelwerth festzustellen. Wenn er 10 mg, wie in Mainz, beträgt, so ist er als so hoch zu bezeichnen, dass seine Herabsetzung unbedingt erforderlich ist, und das Regulativ muss eine bedeutend niedrigere Zahl für den höchst zulässigen Schmutzgehalt enthalten.

Bei diesem hohen Schmutzgehalte ist es kein Wunder, dass die bakteriologischen Untersuchungen in gleichem Sinne ausfielen. Die Zahl der Keime betrug immer Millionen in 1 ccm, ja vielfach waren die Platten überhaupt nicht zu zählen, oder erst bei solchen Verdünnungen, dass ein Zählen wegen der unvermeidlichen Fehler keinen Werth mehr hat. Pathogene Bakterien im eigentlichen Sinne fand ich nicht, dagegen das ganze Heer der saprophytisch wachsenden, wie es bei einem so günstigen und dabei Verunreinigungen in so hohem Maasse ausgesetzten Nährboden nicht zu verwundern ist. Die Bestimmung der Bakterien geschah nach den üblichen bakteriologischen Methoden.

Bei den Schmutzbestimmungen selbst hielt ich mich Anfangs an das Stutzer'sche und Renk'sche Verfahren. Beide beruhen in Anbetracht der Unmöglichkeit, Schwebestoffe aus der Milch durch direktes Filtriren zu gewinnen, auf der Erscheinung, dass sich die Schmutztheilchen nach einiger Zeit von selbst zu Boden senken. Renk nimmt zu diesem Zweck einen hohen Cylinder und entfernt nach einigen Stunden durch wiederholtes Abhebern und Neuauffüllen die Milch, um den Schmutz in eine Flüssigkeit zu bekommen, aus der er durch Filtration entfernt werden kann. Nun ist es aber sehr schwierig, so abzuhebern, dass nicht leichte Schwebestoffe mitherausgesaugt werden. Des Weiteren entstehen beim Auffüllen sehr leichte Wirbelbewegungen, die ein neues Zuwarten nöthig machen. Schliesslich ist es überhaupt sehr langwierig, durch Abhebern und Auffüllen 1 Liter Milch und vor Allem das beim Stehen aufgerahmte Fett zu entfernen, und eben deshalb sind so vielfache Handgriffe nöthig, dass eine Menge Fehlerquellen sich ergeben, die das Verfahren recht ungenau machen.

Nach Stutzer lässt man den Schmutz direkt aus einer Milchflasche in ein mittelst absperrbaren Gummischlauchs angehängtes Reagensrohr sich absetzen, eine Methode, die den Vortheil hat, dass man nur mit der Milchmenge des Reagensglases, das nach 2 Stunden von der Flasche unter Absperrung der darüber stehenden Milch abgenommen wird, zu arbeiten hat. Aber auch hier muss wieder abgehebert und aufgefüllt werden, wobei die oben geschilderten Fehler sich einstellen.

Um all diese Fehlerquellen zu vermeiden, stellte ich vor ungefähr einem Jahre einen Apparat zusammen, in dem ebenfalls der Milchschmutz durch Absetzen gewonnen wird, wobei man aber nur mit einer ganz geringen, schon verdünnten Milchmenge zu rechnen hat. Der Apparat entsprach ziemlich genau dem, der jetzt in der Arbeit von Baginsky und Sommerfeld von Letzterem veröffentlicht worden ist (Zeitschrift für Krankenpflege 1900, Januar- u. Februarheft). Der Apparat bestand aus einem nach unten stark birnförmig ausgezogenen Scheidetrichter, dessen Abflussrohr in ein Becherglas, das wenige ccm

Wasser enthielt, eintauchte. Die schwereren Schmutztheilchen setzten sich rasch ab und sammelten sich am Boden des Becherglases an, die leichten aber blieben an der Wand des birnförmigen Theiles hängen und fielen auch bei sehr langem Zuwarten nicht herab, ein Fehler, der wahrscheinlich auch dem Sommerfeld'schen Apparat anhaftet.

Der geschilderte Mangel des Apparates veranlasste mich, denselben zu verlassen, und statt dessen benutze ich jetzt einen anderen (Fig. 38), der aus einem langen, cylindrischen Rohre besteht, dessen unteres Ende in einen kurzen Konus ausgezogen ist, der an seiner Spitze ein kleines Abflussrohr trägt. Zwei weitere Abflussrohre sind seitlich angebracht, eines in der Mitte des Apparates, das zweite an der Basis des Konus. Die beiden seitlichen Rohre sind durch Schlauch und Quetschhahn, das untere durch ein mit 2—3 ccm Wasser gefülltes und mittelst luftdicht schliessenden Gummistopfens aufgepasstes Reagensrohr abgeschlossen. Der Apparat selbst trägt oben einen eingeschliffenen Stöpsel. Die eingefüllte Milch bleibt 4—5 Stunden stehen, dann lässt man einen Theil der Milch durch das obere seitliche Abflussrohr ab, wodurch das aufgerahmte Fett entfernt wird, und den Rest durch das untere seitliche Rohr. Der Milchschmutz hat sich mittlerweile an dem Boden des Reagensglases angesammelt. Nur ein ganz kleiner Bruchtheil sitzt auf dem Konus — es sind die ganz leichten Schwebestoffe —, der dann nach Abnahme des Reagensglases durch das untere seitliche Rohr in ein Becherglas gespült werden kann. Die Hauptmenge des Schmutzes findet sich in den 2—3 ccm Flüssigkeit und wird direkt auf ein getrocknetes gewogenes Filter gebracht und mit heissem Wasser ausgewaschen. Sodann bringt man auch den etwa auf dem Konus verbliebenen und abgespülten Rest auf das Filter, wäscht dasselbe mit Wasser, Alkohol und Aether aus und trocknet es sodann.

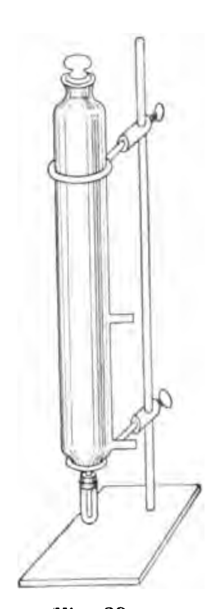


Fig. 38.

Vor dem Einfüllen pflege ich die Milch mit etwas konc. Ammoniak zu versetzen, wodurch man das Absetzen des Schmutzes erleichtert und die Gerinnung der Milch verhindert.

Dieser letztere Apparat, den jeder Glasbläser leicht anfertigen kann, arbeitet am genauesten, wie ich mich durch Kontrollversuche überzeugt habe, die darin bestanden, dass ich die nach verschiedenen Methoden untersuchte Milch jeweils nachträglich in hohen Cylindern absetzen liess, wobei sich hier der geringste Rest fand. Letzterer ist allerdings jetzt noch bei keinem Verfahren zu vermeiden. Der Fehler liegt eben darin, dass man den Schmutz durch Absetzen gewinnen muss, wobei Schmutztheilchen von dem gleichen specifischen Gewicht der Milch in der Schwebe bleiben. Bei einem genauen Verfahren müsste man die Milch direkt filtriren, aber eine dazu geeignete Filtermasse für Milch giebt es bis jetzt nicht.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Dr. J. Mayrhofer, Vorstand des chemischen Untersuchungsamts der Provinz Rheinhessen, in dem diese Arbeit angefertigt wurde, hiermit meinen besten Dank abzustatten für die freundlichst gewährte Förderung bei ihrer Anfertigung.

Die Wirkungen des Margarinegesetzes im Hinblick auf unsere vorjährigen Berathungen.

Von

R. Sendtner in München.

Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg.

Verehrte Anwesende! Ich habe nicht die Absicht, Ihnen — wie in der vorjährigen Versammlung — einen anderthalbstündigen Vortrag zu halten, ich will Ihnen vielmehr nur ganz kurz den heutigen Stand der Sache darlegen und die daraus entstehenden Folgerungen klar zu legen versuchen.

Sie erinnern sich vielleicht nicht mehr genau an unsere vorjährige Resolution, die folgendermaassen lautete:

„Wir sind keineswegs mit der Fassung des Gesetzes vom 15. Juni 1897 einverstanden — aber so, wie sie nun einmal vorliegt, fallen nach unseren Erfahrungen die künstlich dem Butterschmalz ähnlich gefärbten Speisefettzubereitungen — ohne Rücksicht auf ihre Konsistenz — unter den Begriff „Margarine".

Vielleicht erinnern Sie sich auch daran, dass nur acht Tage später der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker dieser Erklärung folgende Resolution entgegensetzte:

„Von Natur oder durch Zusatz eines Farbstoffes gelb gefärbte Fette können dieser ihrer Färbung wegen allein niemals als dem Butterschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden. Es sind auch vielmehr noch andere Merkmale, wie Konsistenz, Geruch und Geschmack, zur Beurtheilung heranzuziehen".

Diese einander so widersprechenden Resolutionen haben seiner Zeit begreiflicher Weise grosses Aufsehen erregt.

Es liegt mir fern, Sie heute mit einer Kritik der letzteren zu ermüden. Wie Sie wissen, gründete sich die von uns gefasste Resolution auf eine Erfahrung von 10 Jahren — welcher Art diese war, habe ich im vorigen Jahre in Würzburg eingehend geschildert. Indess ich muss gestehen, auch die gefassten Beschlüsse des genannten Verbandes haben ihre Berechtigung, wenn man von den Ihnen geschilderten Verhältnissen, wie sie bei uns in Bayern zehn Jahre hindurch herrschten, absieht.

Die Frage ist für uns heute nun die: „Wie haben sich die Gerichte zu den Resolutionen beider Verbände gestellt — und was folgt für uns nun aus deren Stellungnahme?"

Ein eigenthümlicher Zufall fügte es, dass sich das Reichsgericht mit diesen Fragen am gleichen Tage im gleichen Jahre noch beschäftigte wie der Verband selbständiger öffentlicher Chemiker. Es handelte sich um einen bekannten Fall in München, in welcher Sache der Staatsanwalt gegen das freisprechende Urtheil des Kgl. Landgerichtes München I Revision eingelegt hatte. In seiner Sitzung am 3. Juni 1899 hat das Reichsgericht die Revision des Staatsanwaltes verworfen. In diesem Erkenntniss des Reichsgerichtes ist nun zum erstenmal eine eingehendere Erklärung des Begriffes „ähnlich“ im Sinne des Margarinegesetzes gegeben. Die Stelle ist für die spätere Auffassung anderer Gerichte zu wichtig gewesen, als dass ich sie hier nicht wörtlich anführen müsste. Sie lautet folgendermaassen:

„Es kommt also darauf an, ob das Rollenfett [Um solches handelte es sich nämlich in diesem Falle.] dem Butterschmalz ähnlich ist . . . Der Begriff der Aehnlichkeit ist allerdings überaus unbestimmt. Im gewöhnlichen Sprachgebrauch, also abgesehen von der hier nicht verwerthbaren fachwissenschaftlichen Bestimmung des Begriffes Aehnlichkeit in der Geometrie, bezeichnet man als Aehnlichkeit die Uebereinstimmung mehrerer Merkmale (Adelung) allenfalls mit dem Beisatze: sich der Gleichheit nähernd (Sanders), der Uebereinstimmung annähernd (Weigand), an das Gleiche rührend, nicht völlig gleich (Grimm). Es besteht kein Grund für die Annahme, die Sprache des Gesetzes habe sich von diesem Sprachgebrauch entfernen wollen; vielmehr wurde eine sich so sehr der völligen Gleichheit aller Merkmale nähernde Uebereinstimmung der Margarine mit der Butter, dass sie nur mittels schwieriger, chemischer Untersuchung unterschieden werden können, als nicht seltener Grad der Aehnlichkeit beider Stoffe bezeichnet. (Vergl. Stenogr. Bericht des Reichstags 1895/97, Band VII S. 5483; Drucksachen des Reichstags 1887, Band I, No. 16, S. 32). Das ist nun freilich nur die oberste Grenze nach der Seite der Gleichheit; bis zur untersten, wo die Aehnlichkeit aufhört und die Unähnlichkeit anfängt, ist ein weiter Spielraum, diese Grenze selbst aber ist fliessend und schlechthin unbestimmbar. Denn selbst eine Abgleichung zwischen der Zahl der übereinstimmenden und der Zahl der nicht übereinstimmenden Merkmale allein führt nicht zum Ziele, da nicht nur die Zahl, sondern auch die innere Bedeutsamkeit der einzelnen Merkmale zu beachten ist, und diese ein der arithmetischen Abgleichung entgegengesetzes Ergebniss haben kann. Daraus ergiebt sich, dass die Feststellung der Aehnlichkeit nicht nur die Aeusserlichkeit, sondern auch die innere Beschaffenheit berücksichtigen muss und auf deren Vergleichung beruht, somit Sache der Beweisführung und wegen dieser thatsächlichen Natur der Revision entzogen ist. Diese Beweisführung hat die Strafkammer zu der Feststellung geführt, „dass das Rollenfett nicht Butterschmalz ähnlich sei“. —

„Der in der Revision aufgestellte Rechtssatz, dass jedes Fett, das als Ersatz für Butterschmalz dient, unter den Begriff „Margarineschmalz“ falle, sobald es in der Farbe dem Butterschmalz gleiche, ist rechtsirrig, denn sonst würde auch Speiseöl von dieser Farbe unter jenen Begriff fallen. Auch der Gebrauchswerth ist kein Aehnlichkeitsmerkmal, weil er mit dem Begriff eines Ersatzmittels von selbst nothwendig verbunden ist, aber dessen besondere Eigenschaft, dem Butterschmalz ähnlich zu sein, nicht vertritt. Mit Recht hat die Strafkammer den ganzen „Komplex“ der wahrnehmbaren Erscheinung in Betracht gezogen und nach dem daraus gewonnenen Eindruck entschieden. Die von der Revision angeführte Stelle der technischen Erläuterungen zum Entwurfe des Gesetzes sagt ausdrücklich: Margarineschmalz ähnelt in Farbe, Aussehen, äusserer Beschaffenheit, sowie dem Geruch und Geschmack, dem . . . . Butterschmalz . . . . Unter der „äusseren Beschaffenheit“ neben der Farbe, dem Aussehen u. s. w. kann nicht wohl etwas Anderes verstanden werden, als was die Strafkammer die Konsistenz und das Gefüge nennt. Wenn sie dagegen Farbe, Geruch und Geschmack für nicht entscheidend erklärt, so kann dies, falls diese Eigenschaften im gegebenen Falle weder

für, noch gegen die Schmalzähnlichkeit sprechen — was Thatfrage ist — nicht für rechtsirrig erklärt werden. Ob nicht auch die innere stoffliche Beschaffenheit zur Begründung des Urtheils hätte herangezogen werden können (vergl. Drucksachen des Reichstages 1887, No. 105, S. 73, H. II und S. 74, H. III) kann dahin gestellt bleiben, da das Urtheil schon durch die dafür angegebenen Gründe getragen wird — — —."

So sprach sich also das Reichsgericht über den Begriff „ähnlich" aus. Sie ersehen daraus, dass dieser Begriff im rechtlichen Sinne, welcher den ganzen Komplex der vorherrschenden Erscheinung berücksichtigt, einigermaassen komplicirter Natur ist, zu dessen Definition sogar unsere berühmtesten Germanisten herhalten mussten. Sie ersehen aber auch daraus, dass dieser Begriff Seitens des Reichsgerichtes, zwar nicht ganz, aber doch grossentheils im Sinne der seitens des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker gefassten Resolution aufgefasst wird.

Da diese Begründung, wie ich nun gleich anführen will, auch für die darauf folgenden Entscheidungen anderer Gerichte maassgebend blieb, ist es ganz zwecklos, sich in eine Kritik derselben von unserem Standpunkte aus neuerdings zu vertiefen. Trotz meiner gelegentlich der späteren Gerichtsverhandlungen vorgebrachten Ausführungen hielten sich die Gerichte, wenigstens die Münchener Strafkammer, an diese Begründung.

Eines darf ich aber hier nicht unerwähnt lassen, dies betrifft das obige Citat in der Begründung aus den „Technischen Erläuterungen". Der Staatsanwalt hatte nämlich, da ich ihm die „Technischen Erläuterungen" zur Begründung seiner Revision überlassen hatte, ganz richtig citirt, was unter dem Kapitel II „Ueber Butterschmalz und Margarineschmalz" Seite 72 und 73 dort steht. Es heisst dort nämlich bezüglich der besseren Sorten Margarineschmalz „diese werden in ähnlicher Weise hergestellt wie das Butterschmalz" (folgt nun die Beschreibung ihrer Herstellung). Und dann heisst es weiter „das auf diese Weise gewonnene Margarineschmalz ähnelt in Farbe, Aussehen, äusserer Beschaffenheit sowie Geruch und Geschmack dem guten, sorgfältig hergestellten Butterschmalz".

Unmittelbar darauf verbreiten sich nun die „Technischen Erläuterungen" über die gewöhnlicheren Sorten Margarineschmalz in folgender Weise „man schmilzt verschiedene Fette und Oele bei niedriger Temperatur zusammen, mischt die nöthige Menge Butterfarbe hinzu und lässt die Mischung krystallisiren". Von so gewonnenem Margarineschmalz sprechen sich des weiteren (S. 73) die „Technischen Erläuterungen" dahin aus „dasselbe hat nur das äussere Aussehen des Butterschmalzes, besitzt aber kein Butteraroma".

Gerade auf diese für unsere Stellungnahme im vorigen Jahre wichtigste Stelle hatte der Staatsanwalt in seiner Revisionsbegründung allen Nachdruck gelegt — und gerade diese Stelle hat das Reichsgericht gänzlich unberücksichtigt gelassen. Mit anderen Worten, die amtlichen „Technischen Erläuterungen" zum Gesetzentwurf von 1895 besitzen für die Gerichtsbehörde gar keine Beweiskraft.

Hiervon mich noch mehr zu überzeugen, fand ich bald darauf in einer anderen Frage die schönste Gelegenheit. Ich werde bei Besprechung dieser Frage hierauf zurückkommen.

Die allernächste Wirkung dieses Erkenntnisses des Reichsgerichtes war die, dass, wie schon erwähnt, bezüglich der gefärbten Rollenfette, bezw. des gefärbten Oleomargarins überall Freisprechungen erfolgten.

Mancher von Ihnen erinnert sich vielleicht an meine vorjährigen Mittheilungen in Würzburg, worin ich unter Anderem auch auf das so häufige Vorkommen von Margarineschmalz (Ende der 80-er und am Beginn der 90-er Jahre) hinwies, das aus Gemischen von Rindsfett (premier jus) mit Cottonöl bestand, das aber Seitens der Fabrikanten damals als „Margarine“ in den Handel gebracht wurde. Dieser Arten von Margarineschmalz ist in den technischen Erläuterungen, wie ich soeben andeutete, ausführlich gedacht.

Ein Münchener Fabrikant verlegte sich nun Ende der 90-er Jahre ebenfalls auf die Herstellung solcher Mischungen, die er dann nach bekannten Mustern ebenfalls in Rollenform brachte; aber er hatte die Dreistigkeit, diese Rollenfette als „garantirt reines, doppelt raffinirtes Rinderfett“ in den Handel zu bringen.

Das brachte den Mann vor das Gericht wegen fortgesetzten Vergehens nach § 10 Ziff. 1 des Nahrungsmittelgesetzes, rechtlich konkurrirend mit einem solchen nach §§ 6, 14 Ziff. 3 des R.G. vom 15. Juni 1897, betr. den Verkehr mit Butter etc., im Zusammenhalt mit Ziff. 1 der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 4. Juli 1897, betr. Bestimmungen zur Ausführung dieses Gesetzes etc. etc.

Diese Beschlussfassung ging von der Voraussetzung aus, dass die von dem betr. Fabrikanten verfälschte Waare als eine dem Butterschmalz ähnliche Zubereitung im Sinne des § 1 des cit. R.G. zu gelten habe.

Die Hauptverhandlung am 16. Februar 1900 endete mit der Verurtheilung des Angeklagten wegen Nahrungsmittelfäschung, dagegen kam der Gerichtshof nicht zur Ueberzeugung, dass gleichzeitig eine Verfehlung gegen das Margarinegesetz vorliege.

Ich kann mir nicht versagen, aus den Entscheidungsgründen die wichtigsten Stellen anzuführen, schon aus dem Grunde nicht, weil, wie Sie sogleich sehen werden, die Strafkammer des Kgl. Landgerichtes München I hierin noch viel weiter gegangen ist, als das Reichtsgericht.

Im Verlauf der Hauptverhandlung hatte ich Gelegenheit genommen, den betreffenden Abschnitt der „Technischen Erläuterungen“ über Margarineschmalz dem Gerichtshof vorzulesen, ja auch auf Wunsch eines Richters dieselben behufs Urtheilsbegründung überlassen. Obwohl nun die „Technischen Erläuterungen“, gegründet auf die Erfahrungen zahlreicher Beobachter und eigener Beobachtungen, besagen: „das durch einfaches Färben und Krystallisiren von Fettgemischen gewonnene Margarineschmalz hat nur das äussere Aussehen des Butterschmalzes, besitzt aber kein Butteraroma“ sprechen sich die Entscheidungsgründe im angezogenen Falle folgendermaassen aus:

„Bei Feststellung der Aehnlichkeit muss der ganze Komplex der wahrnehmbaren Erscheinung und ferner die innere Beschaffenheit berücksichtigt werden.

In letzterer Beziehung kommt in Betracht, dass Butterschmalz nur Milchfett enthält, dass aber hiervon im Fabrikat des Angeklagten keine Spur ist, dass der von demselben verwendete Fettstoff von Butterschmalz grundverschieden ist.

Die äussere Erscheinung hat zwar etwas mit Butterschmalz gleich .... auf Geruch und Geschmack wird aber anerkanntermaassen bei Speisefetten und Schmalz das grösste Gewicht gelegt. Diese Merkmale sind hier so ungleichartig, dass man schon daraus die Unähnlichkeit ableiten muss. Das Aussehen ist, so lange das Fett in Rollen ist und seinen ursprünglichen Festigkeitsgrad hat, völlig anders. Erwärmt und zerdrückt ist das fragliche Rinderfett zwar auch weich, aber nicht so körnig wie Butterschmalz, sondern mehr salbenartig.

Hiernach begründet sich die Anschauung des Gerichtes, dass das von dem Angeklagten hergestellte Rinderfett, wenn auch ein geringer Grad von Aehnlichkeit in einzelnen Merkmalen vorhanden ist, doch im Grossen und Ganzen eine dem Butterschmalz unähnliche Zubereitung ist.“ — —

Diese Ausführungen haben selbst im Kreise unserer Gegner Kopfschütteln erregt. Doch es kommt noch ärger.

Der Eine oder Andere von Ihnen erinnert sich vielleicht einer kurzen Mittheilung in den Forschungsberichten[1]) betitelt „Zur Untersuchung von Margarine“, worin ich unter Anderem auch des Ende der 80-er und am Beginne der 90-er Jahre gelegentlichen Vorkommens von Margarineschmalz gedachte, das aus Gemischen von Rindsfett und Kokosnussbutter und etwas Butterfarbe bestand, das aber seitens der Fabrikanten damals noch als „Margarine“ in den Handel gebracht wurde. Auch diese Art von Margarineschmalz erwähnen die „Technischen Erläuterungen“.

Derselbe Fabrikant, dessen ich soeben gedachte, verlegte sich noch am Schluss des vorigen Jahrhunderts ebenfalls auf die Herstellung solcher Mischungen, die er dann nach bekannten Mustern schön gelb gefärbt, ebenfalls in Rollenform, in den Handel brachte; nur hatte der Mann auch hier die Stirn, diese Rollenfette, also Mischungen von Rinderfett mit Kokosnussbutter als „garantirt reines, doppelt raffinirtes Rinderfett“ in den Handel zu bringen.

Das brachte den Mann wiederum vor Gericht — allerdings nur mehr wegen Vergehens wider das Nahrungsmittelgesetz — denn bezüglich der Anklage wegen eines weiteren Vergehens mit Bezug auf das Margarinegesetz hatte man nach dem Ausgang der vorigen Sache selbst an maassgebender Stelle die Lust begreiflicherweise verloren.

Der Mann wurde selbstverständlich wegen Nahrungsmittelfälschung verurtheilt. Trotzdem die Anklagebehörde vermied, das Margarinegesetz heranzuziehen, war es nicht zu umgehen, dass in der Hauptverhandlung die Frage, wie denn ein derartiges Produkt richtig zu benennen sei, erörtert wurde. Ich blieb natürlich dabei zu erklären, dass was in den Jahren von 1887 bis 1897 als „Margarine“ in den Handel gebracht worden war, auch nach 1897 als solche zu betrachten sei. Gegnerischerseits aber wurde die Ansicht vertreten, derartige Fettgemische dürften nach dem neuen Margarinegesetz ungehindert auch unter

[1]) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, **2**, 116.

beliebigen Phantasienamen in den Verkehr gebracht werden, sie fielen nicht unter das Margarinegesetz, sie seien weder dem Butterschmalz ähnlich, noch könnten sie, da sie ja gelb gefärbt werden, dem Schweineschmalz ähnlich, als „Kunstspeisefett“ im Sinne dieses Gesetzes aufgefasst werden.

Bezüglich des letzteren Punktes war auch ich derselben Ansicht.

Diese in öffentlicher Gerichtssitzung von Soxhlet abgegebene Aeusserung, bewirkte nun, dass die im Zuhörerraum anwesenden Speisefett-Fabrikanten, d. h. Rollenfett-Fabrikanten, um mich „moderner“ auszudrücken, in einige Aufregung geriethen.

Wenn dies gesetzlich zulässig ist, sagten sich dabei die reellen Fabrikanten, dann ist dem unlauteren Wettbewerbe Thür und Thor geöffnet.

Nachdem sich die Gerichte auf den Standpunkt des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker gestellt haben, ist die von genannter autoritativer Stelle geäusserte Ansicht unzweifelhaft zutreffend — da haben Sie nun die Konsequenzen!

Die damals im Zuhörerraum anwesenden Fabrikanten waren sich anfänglich rathlos; alle, ja selbst die Berliner Markthallenzeitung, an welche sich dieselben gewandt hatten, waren der Meinung, die obige Aeusserung Soxhlet's, sei nicht zutreffend, hier läge zweifellos „Kunstspeisefett“ im Sinne des Margarinegesetzes vor.

Dass hier kein „Kunstspeisefett“ im Sinne dieses Gesetzes vorliegt, lehren folgende einfache Betrachtungen:

Sehen wir auch ab von den „Technischen Erläuterungen“, die ja, wie wir gesehen haben, für die Gerichte, wenn auch nicht Luft sind, so doch „jenseits von Gut und Böse“ zu liegen scheinen und die ausdrücklich sagen (Seite 92): „Da die Kunstspeisefette Nachahmungen des Schweineschmalzes sein sollen, müssen sie eine weisse Farbe haben“, so wird doch jeder Mensch zugeben müssen, dass bei einigem Begriffsvermögen ein gelbgefärbtes Fett mit dem — bis heute ja noch — weissen Schweinefett nicht verwechselt werden kann. Es wäre ja möglich, dass einmal eine Zeit kommt, wo auch Schweine gewisser Gegenden von Natur aus gelbes Körperfett ansetzen; vorläufig aber glaube ich, wird kaum Jemand ein gelbgefärbtes Speisefett für dem Schweineschmalz ähnlich halten — ja ich glaube sogar weiter gehen zu dürfen und zu sagen „ein Schweineschmalz, das künstlich gelb gefärbt wurde, wird durch diese Manipulation derart beeinflusst, dass es kaum Jemand noch für Schweinefett halten wird. In einem solchen Falle würde also in der Farbe jedenfalls ein in die Augen springender Unterschied auffallen; die Farbe allein würde hier schon ein Kennzeichen der „Unähnlichkeit“ sein.

Wenn Sie die von dem Verbande selbständiger öffentlicher Chemiker gefasste Resolution 3 berücksichtigen, die folgendermaassen lautet:

„Thier- oder Pflanzenfette können ihrer Färbung wegen allein niemals als dem Schweineschmalz ähnliche Zubereitungen im Sinne des Margarinegesetzes betrachtet werden, auch sie können solche erst werden durch gleich-

zeitiges Vorhandensein von der dem Schweineschmalz ähnlichen Konsistenz, sowie dem Schweineschmalz ähnlichem Geruch und Geschmack" — so werden Sie mir wohl zugeben, dass die Farbe, wenn nicht als Hauptmerkmal der Aehnlichkeit, so doch als Hauptkennzeichen der „Unähnlichkeit" wirken kann.

Dies trifft nun bei dem soeben besprochenen Fettgemisch aus Kokosnussbutter, Rindsfett und Butterfarbe zweifellos zu — aber ebenso zweifellos trifft dann derselbe Unterschied, d. h. die Unähnlichkeit zu bei allen anderen Fettgemischen, die ungefärbt als „Kunstspeisefett" im Sinne des Gesetzes zu gelten hätten, im gelbgefärbten Zustande aber mit dem Schweineschmalz nicht zu verwechseln sind.

Darum könnte man den Kunstspeisefett-Fabrikanten den Rath geben: „Färbt Eure Fabrikate gelb — dem Butterschmalz ähnlich — dann macht Euch das Margarinegesetz keine Sorge mehr!"

„Margarine fabricirt Ihr nicht (Vergl. die gerichtlichen Entscheidungen!) — aber auch nicht Kunstspeisefett im Sinne des Gesetzes, denn als solche werden dort nur die dem Schweinefett ähnlichen, also weissen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich aus Schweinefett besteht, verstanden."

Dem gewöhnlichen Sprachgebrauche nach fabricirte der erwähnte Fabrikant allerdings „Kunstspeisefette" — ebenso wie der Margarinefabrikant nichts anderes als „Kunstspeisefett, oder Kunstbutter" herstellt, und der Eine wie der Andere beginge keine Täuschung in Handel und Verkehr, wenn er seine Erzeugnisse so bezeichnen würde; — aber das Margarinegesetz will eben doch anders!

Es wird Sache der maassgebenden Stellen sein, dafür zu sorgen, dass die Absichten des Margarinegesetzes besser erreicht werden, als bisher.

Wiederholt muss ich erklären, dass es ganz verfehlt ist, immer und immer wieder auf Verschärfungen der Kontrolle zu dringen und damit Fabrikanten und Händler zu belästigen, ehe nicht die Lücken des Gesetzes, die thatsächlich bestehen, ausgefüllt sind.

Referate.

Fleisch, Fleischwaaren und diätetische Nährmittel.

J. W. Mallet: Die physiologische Wirkung von Kreatin und Kreatinin und ihr Werth als Nahrungsmittel. — Chem. News 1899, **80**, 43—45, 54—56, 69—71 und 77—78.

In Rücksicht auf den hohen Gehalt des Fleischextraktes an basischen Substanzen erschien es wünschenswerth, den Nährwerth derselben festzustellen, um so mehr als die Ansichten der Physiologen in dieser Hinsicht auseinander gehen. Der Verf. führt die einschlägige Litteratur und die von Munk, Meissen, Voit und Rubner ausgeführten Thierversuche an und berichtet dann über seine eigenen diesbezüglichen Arbeiten. Er ging aus von reinem, umkrystallisirten Kreatin und Kreatinin und stellte

zunächst einige Litteraturangaben, betreffend Eigenschaften und Verhalten dieser Basen richtig. Gegen Lackmus reagirt Kreatin neutral, Kreatinin äusserst schwach alkalisch. Mit einer salzsauren Lösung von Phosphorwolframsäure giebt Kreatin einen geringen, allmählich zunehmenden krystallinischen Niederschlag, während Kreatinin schneller und reichlicher ausfällt. Quecksilbernitrat giebt keine Fällungen mit den beiden Basen, während Harnstoff einen reichlichen Niederschlag mit dem Reagens liefert. Des Weiteren beschreibt der Verf. seine Methode zur Trennung von Kreatin, Kreatinin und Harnstoff im Urin. Dieselbe besteht in der Abscheidung der Phosphate durch salpetersauren Kalk, Fällung des Harnstoffs durch Quecksilbernitrat und Trennung des vom Quecksilber befreiten Filtrats nach dem Eindampfen mit 90 %-igem Alkohol, welcher nur das Kreatinin aufnimmt. Das Letztere wurde dann schliesslich mit Chlorzink niedergeschlagen. Bei Versuchen mit künstlichen Mischungen von Harnstoff, Kreatinin und Kreatin mit Harn von bekanntem Gehalt wurden nach der vorstehenden Methode vom Harnstoff 96,4 %, vom Kreatinin 95 % und vom Kreatin 86,9 % wiedererhalten.

Die physiologischen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass bestimmte Mengen Kreatin und Kreatinin eingenommen und im Harn diese Basen sowie der Harnstoff bestimmt wurden. Selbst Mengen von 15 g der Basen übten keinen besonderen Einfluss auf den Organismus aus. Die Untersuchungen des Verf.'s hatten das folgende Ergebniss: Der grösste Theil der Fleischbasen, wenn nicht alle, werden durch die Nieren wieder ausgeschieden. Kreatinin wird unverändert abgeschieden, während Kreatin gänzlich oder zum grössten Theil in Kreatinin übergeht. In den Fäces konnte keine der Basen nachgewiesen werden. Die Annahme, dass der Harnstoff sich hauptsächlich aus dem Kreatin des lebenden Muskels bilde, erscheint wenig wahrscheinlich. Von besonderer Wichtigkeit sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Verf. für die Beurtheilung der Fleischextrakte. Da die Fleischbasen sehr stickstoffreich sind, so kann man zu ganz irrthümlichen Anschauungen über den Nährwerth derselben kommen, wenn man nur den Stickstoffgehalt zu Grunde legt. Nach der Ueberzeugung des Verf. sind die eiweiss- und peptonarmen Fleischextrakte eher als Gewürze und Genussmittel, denn als Nahrungsmittel anzusehen. *A. Hebebrand.*

Fürst: Der gegenwärtige Stand der Fleischextraktfrage. — Vortrag, gehalten in der Abtheilung „Hygiene und Bakteriologie“ auf der 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Aachen vom 16. bis 22. September 1900.

Nach einigen einleitenden Bemerkungen über Fleischextrakt im Allgemeinen wies Redner nach, dass die von Bremer (Diese Zeitschrift 1899, 2, 793.) auf der vorjährigen Naturforscherversammlung zu München vertretene Behauptung bezüglich Gehaltes des Liebig'schen Fleischextraktes an wasserlöslichem Eiweiss und des dadurch bedingten Nährwerthes desselben durchaus irrig sei. Unter Zugrundelegung der Untersuchung von Jung, Bömer und König führte der Vortragende aus, dass der dem Fleischextrakt zugeschriebene Gehalt an Albumosen ein ganz minimaler, gleich Null sei. Was im Fleischextrakte hiervon vorkomme, rühre von Leim und Leimsubstanzen her, die aus den bei der Fabrikation vom Muskelfleische sich nicht vollkommen trennenden kleinen Sehnen und den interfibrillären Bindegeweben stammen und die zu circa 6—10 % im Fleischextrakt enthalten sind. Einen Nährwerth habe der Fleischextrakt hiernach nicht. Zu bedauern sei, dass in den grösseren Bevölkerungskreisen diese Thatsache noch viel zu wenig bekannt sei. Es komme dem Fleischextrakt in Folge seines Gehaltes

an Salzen und Extraktivstoffen nur der Charakter als anregendes Genussmittel zu. Leider gingen dem Nationalwohlstand in Folge der irrigen Ansicht des Publikums durch die kolossale Einfuhr des Fleischextraktes jährlich grosse Summen verloren. Namentlich dem Fleischergewerbe werde grosser Schaden zugefügt, da sich der lohnende Verkauf des Suppenfleisches durch Verwendung des Fleischextraktes stark vermindert habe; auch die Viehzucht werde hierdurch indirekt geschädigt. Redner hält es für dringend erwünscht, sowohl im hygienischen wie auch in sozialpolitischen Interesse, dass die dem Fleischextrakte im neuen Fleischbeschaugesetze zugebilligte vollkommen ungerechtfertigte Ausnahmestellung vom Bundesrathe aufgehoben werde.

In der sich an den Vortrag schliessenden Diskussion wurde von Griesbach bemerkt, dass der Genuss des Fleischextraktes in Folge seines Nährsalzgehaltes einen erhöhten Blutdruck bewirke; hierdurch werde also der Fleischextrakt doch Nahrungsmittel, wenn auch keine Eiweisszufuhr durch denselben erfolge. Fürst entgegnete, dass dem Fleischextrakt, wie bereits bemerkt, kein direkter, sondern nur ein indirekter Nährwerth zukomme, insofern er als appetitanregendes Mittel wirke. *M. Junker.*

Schillings: Schmutzgehalt der Wurst. — Vortrag, gehalten in der Abtheilung „Hygiene und Bakteriologie" auf der 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Aachen vom 16. bis 22. September 1900.

Ausgehend von der ersten Feststellung des Schmutzgehaltes in der Milch und der Bedeutung dieser Ermittelung für die Gesundheitspflege erbringt der Vortragende den Nachweis, dass auch die äussere Umhüllung der Wurst einen mehr oder minder grossen Schmutzgehalt aufweise. Die Reinigung der Därme sei vielfach nur sehr oberflächlich und es bleiben an denselben mancherlei Unreinigkeiten, Getreidespelzen und andere Stoffe haften, die nach der Einfüllung der Wurst mit derselben in den Magen gelangten. Vermehrt würden die bei der Reinigung zurückbleibenden Unreinigkeiten noch dadurch, dass die Därme, die heutzutage durch besondere Darmgeschäfte vertrieben würden, längere Zeit lagerten und aus der Umgebung, der Luft etc. noch Unreinigkeiten aufnähmen. Namentlich die Arbeiterklasse, die in den meisten Fällen Wurst auf die Arbeitsplätze mitnehme und dort Mittags verzehre, nehme auf diese Weise im Laufe des Jahres grosse Mengen Schmutz zu sich. Die Reinigung mit heissem Wasser sei wenig erfolgreich. Redner empfiehlt, die Anwendung von Papierdärmen zu versuchen. *M. Junker.*

Obst, Beerenfrüchte und Fruchtsäfte.

Balland: Ueber die Zusammensetzung und den Nährwerth der hauptsächlichsten Früchte. — Compt. rend. 1899, **129**, 622.

Verf. untersuchte folgende Früchte: Weintrauben, Orangen, Haselnüsse, Granatäpfel, Johannisbeeren, Nüsse, Feigen, Bananen, Oliven, Datteln, Aprikosen, Mandeln, Kirschen, Quitten, Erdbeeren, Himbeeren, Mispeln, Pfirsiche, Birnen, Aepfel und Pflaumen. Alle Früchte enthalten im reifen Zustand 72—92% Wasser, in den mehr oder weniger getrockneten Handelsfrüchten beträgt der Wassergehalt selten mehr als 33%, bei Mandeln, Wal- und Haselnüssen sogar oft unter 10%. Bei den Beerenfrüchten schwankt der Gehalt an Stickstoffsubstanzen (Pflanzeneiweiss von 0,25%, in der Birne bis 1,45% in der Banane, bei den Steinfrüchten (Mandeln, Hasel- und Walnüsse) beträgt er in trocknem Zustand 15—20%. Die Menge des Fettes einschl.

aller in Aether löslichen Bestandtheile (ätherische Oele, Harze, Farbstoffe) ist gering, ausgenommen sind nur Oliven, Mandeln und die Hasel- und Walnüsse (58—68% Fett im Trockenzustand). Die Aschen enthalten bei den Feigen, Birnen und Pflaumen Spuren von Mangan. Der Aschengehalt ist ebenso wie der Gehalt an Cellulose gering, letztere findet sich in beträchtlicher Menge nur in den Quitten und den Mispeln. Den grössten Säuregehalt zeigten Himbeeren und Johannisbeeren mit 1,25%. Der Hauptbestandtheil der Beerenfrüchte besteht aus Zucker, Wasser und Extraktivstoffen (Stärke, Dextrin, Pektin, Gummi, verzuckerbare Cellulose, organische Säuren). Der Zucker, der vollständig assimilirbar ist, spielt bei der Ernährung eine Rolle; die Früchte, die davon am meisten enthalten, wie die Bananen, Datteln und Feigen, bilden wirkliche Kohlenhydrat-Nahrungsmittel. Die Früchte sind daher mit einigen Ausnahmen wenig nahrhaft und können als Nahrungsmittel nicht angesehen werden; ihre Säfte, die unseren Gaumen durch ihren Geruch, Geschmack und Säuregehalt erfreuen, spielen vielmehr nur die Rolle von Genussmitteln. *Max Müller.*

E. Hotter: Ueber den Gehalt an Pflanzennährstoffen in Aepfeln und Birnen. — Zeitschr. Landwirthsch. Versuchswesen in Oesterreich 1900, **3**, 583—585.

Durch zweckmässige Düngung der Obstbäume werden die Erträge bedeutend gesteigert. Ausserdem wird die Lebensdauer älterer Bäume verlängert und junge Bäume werden gekräftigt, um den Krankheiten und Feinden besser widerstehen zu können. Aepfel- und Birnenbäume entziehen durch je 100 kg Früchte dem Boden 70 g Stickstoff, 35 g Phosphorsäure, 170 g Kali und 14 g Kalk.

Verf. hat durch die chemische Untersuchung von zwanzig Sorten Aepfeln und dreizehn Sorten Birnen den mittleren Gehalt der wichtigsten anorganischen Pflanzennährstoffe bei steierischem Kernobst ermittelt.

Der Aschengehalt betrug im Mittel: a) bei Aepfeln in der frischen Substanz 0,336%, in der trockenen Substanz 2,24%; b) bei Birnen in der frischen Substanz 0,301%, in der trockenen Substanz 2,01%.

In den Aschen wurde ferner gefunden:

	Eisenoxyd (Fe_2O_3)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Kaliumoxyd (K_2O)	Phosphorsäure (P_2O_5)	Schwefelsäure (SO_3)	Kieselsäure (SiO_2)
Aepfel	1,18 %	4,22 %	3,71 %	51,58 %	10,42 %	2,49 %	1,08 %
Birnen	0,98 -	4,73 -	4,29 -	52,88 -	11,92 -	5,02 -	1,55 -

Bei Birnen und Aepfeln ist demnach, abgesehen vom Schwefelsäuregehalt, keine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Asche vorhanden. Die Aepfel sind je doch reicher an Gesammtasche und an Stickstoff. *A. Juckenack.*

F. Stolle: Beitrag zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der finnischen Moosbeere (Vaccinium oxycoccus). — Zeitschr. Ver. Deutsch. Zucker-Ind. 1900, [N. F.] **37**, 609—610.

Der Saft der Moosbeere, welche in Finnland in grossen Mengen vorkommt und ein sehr geschätztes Nahrungsmittel bildet, wurde noch nicht untersucht. Verf. versuchte hauptsächlich den in der Frucht enthaltenen Zucker zu charakterisiren. 2329 g Beeren lieferten 1723 g Saft vom spec. Gew. 1,0373. Im Polarisationsapparate zeigte der Saft nach Zugabe von 10% ammoniakalischem Bleiessig im 200 mm-Rohr eine Ablenkung von —0,6°.

Zur Isolirung des linksdrehenden Kohlenhydrates wurde der Saft mit ammoniakalischem Bleiessig entfärbt, mit Schwefelwasserstoff entbleit, wiederholt mit gereinigter

Thierkohle behandelt, eingedickt und über Schwefelsäure mehrere Wochen zur Krystallisation stehen gelassen. Hierbei schied sich eine absolut aschenfreie, seidenglänzende, zähe Masse vom Aussehen des aus Rohrzucker durch Inversion erhaltenen Invertzuckers ab, von der mit absolutem Alkohol und Aether ein Theil in trockner Form erhalten wurde. Sowohl das spec. Gew. der Lösung dieses Körpers als auch die specifische Drehung, ferner der Reduktionswerth für Fehling'sche Lösung und der Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt des Osazons liessen erkennen, dass der in der Moosbeere enthaltene Zucker reiner Invertzucker ist.

Verf. suchte ferner die Säure der Frucht rein darzustellen und zerlegte zu dem Zweck den gereinigten Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, entfärbte das saure Filtrat mit Thierkohle und dickte zur Syrupkonsistenz ein. Die Säure besass einen öligen Charakter und reduzirte Silberlösung, war also eine Aldehydsäure. Die Analyse des Kalksalzes sowie das Verhalten desselben beim Erhitzen, ferner das Verhalten der Säure gegen Phenylhydrazin liessen erkennen, dass als Säure in der Moosbeere die Glyoxylsäure vorliegt. *A. Juckenack.*

G. Halphen: Nachweis von fremden Farbstoffen in Tomatenkonserven. — Journ. Pharm. Chim. 1900, [6], **11**, 169—172.

1. Theerfarbstoffe. Zweckmässiger als das Ausschütteln des Tomatenmuses mit Amylalkohol ist das Ausziehen der unter Zusatz des gleichen Volumens Sand oder gefällter Kieselsäure getrockneten Konserve. Man durchfeuchtet die zerkleinerte, trockene Masse reichlich mit Eisessig, mischt gut durcheinander, giebt nach 10 Minuten das doppelte Volum Alkohol von 90 Vol.-Proc. hinzu, schüttelt um, filtrirt nach 10 Min. durch ein Faltenfilter, versetzt das Filtrat mit dem 10-fachen Volumen Wasser, giebt ein Stückchen weissen Seidenstoff hinzu und kocht mindestens $^1/_4$ Stunde. Bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen färben diese die Seide, während letztere bei Abwesenheit derselben kaum gelblich oder schwach bräunlich wird.

2. Kochenille. Man verfährt wie bei dem Nachweise von Theerfarbstoffen, nur durchfeuchtet man die getrocknete Masse mit Salzsäure statt mit Essigsäure. Nach Zusatz von 10 Volumen Wasser zu dem Filtrate schüttelt man die Flüssigkeit mit soviel Amylalkohol, dass etwa 5 ccm davon ungelöst bleiben. Die oben schwimmende Amylalkoholschicht enthält die Karminsäure und eine gewisse Menge Tomatenfarbstoff. Zur Trennung der letzteren hebt man die Amylalkoholschicht ab, versetzt sie mit dem gleichen bis anderthalbfachen Volumen Schwefelkohlenstoff und dem 4- bis 5-fachen Volumen Wasser und schwenkt um. Die oben schwimmende wässerige Schicht wird filtrirt; bei Gegenwart von Kochenille in der Konserve ist das Filtrat rosa gefärbt. Beim Schütteln mit Amylalkohol nimmt dieser den Farbstoff mit gelbrother Farbe auf: nach Zusatz eines Tropfens einer koncentrirten Lösung von neutralem Uranacetat entsteht eine grüne Färbung. *K. Windisch.*

W. Kaupitz: Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes. — Pharm. Centrh. 1900, **41**, 347—348.

Beim Lagern von Himbeerpresssaft, welcher frisch auf Weinflaschen abgezogen war und dann ein Jahr gelagert hatte, beobachtete Verf., dass sich in Folge der alkoholischen Gährung ein rothbrauner krystallinischer Bodensatz abgeschieden hatte. Die Untersuchung desselben ergab, dass neben ausgeschiedenem Farbstoff vorwiegend Weinstein und wenig äpfelsaurer Kalk vorlag. Da bisher im Himbeerpresssaft nur

Aepfelsäure und Citronensäure aber nicht Weinsäure beobachtet sein soll, lässt Kaupitz die Frage offen, ob sich die Weinsäure im Saft erst infolge der Gährung und Lagerung gebildet hat. Zugleich empfiehlt Verf. den Himbeerpresssaft wegen des erheblichen Verlustes an Farbstoff nicht länger als ein Jahr aufzuheben. *A. Juckenack.*

O. Langkopf: Nachweis von Kirschsaft im Himbeersaft. — Pharm. Centrh. 1900, **41**, 421—422.

Der Nachweis von Kirschsaft beruht darauf, dass bei der Herstellung von Kirschsaft stets die zerstossenen Kerne mitvergohren werden, also auch immer geringe Mengen Benzaldehyd und Blausäure zugegen sind, welche, wie Vergleichsversuche lehrten, im Himbeersaft fehlen. Die Blausäure wird in dem Destillat des verfälschten Saftes durch die äusserst empfindliche Reaktion von G. Schaer nachgewiesen. Diese Reaktion beruht darauf, dass eine Mischung von einem Tropfen alkoholischer Guajakharzlösung mit etwas Kupfersulfatlösung (1 : 10000) auf Zusatz der geringsten Spur Blausäure blau gefärbt wird. Ein geringer Zusatz von Alkohol begünstigt den Verlauf der Reaktion, mit der umgekehrt auch die geringsten Mengen Kupfer nachgewiesen werden können. Zum Nachweise von Kirschsaft im Himbeersaft destillirt man zweckmässig von 50 bis 100 ccm Saft einige Kubikcentimeter direkt in eine Mischung von Guajaktinktur, Kupfersulfatlösung und etwas Alkohol. Der Nachweis gelingt noch in einem Himbeersaft, der nur 5% Kirschsaft enthält. *A. Juckenack.*

Alex. Lonay: Ueber Syrupfabrikation. — Bull. assoc. Belg. chim. 1900, **14**, 79—81.

Die belgische Syrupindustrie erstreckt sich vorwiegend auf die Gegenden um Limburg und Herve. Im Handel unterscheidet man: 1. Reine Fruchtsyrupe; 2. Fruchtsyrupe, d. h. Gemische von Frucht- und Zuckerrübensyrupen; 3. Syrupe, Erzeugnisse aus der Zuckerrübe. Bei der Herstellung finden hauptsächlich Verwendung: 1. Herbe Birnen zur Herstellung von Birnensyrup. 2. Eine Mischung von sauren und süssen Aepfeln für Apfelsyrup. 3. Eine Mischung von stark sauren Aepfeln mit Zuckerrüben für die gemischten Syrupe. Aus Mangel an frischen Früchten finden auch die Schalen und Abfälle der amerikanischen Aepfel, welche in Tonnen gepresst eingeführt werden, Verwendung. Bei der Herstellung der Syrupe werden die Früchte und die Zuckerrüben zunächst ausgekocht. Hierbei giebt man zu 1500 kg Rüben etwa 150 l Wasser. Darauf wird der Saft abgepresst und unter Umrühren über freiem Feuer eingedickt. Dem Rübensyrup setzt man hierbei etwas Oel oder Fett zu, da alsdann eine bessere Konsistenz und Farbe erzielt werden soll. Die Abkühlung der Syrupe hat später schnell zu erfolgen, da anderenfalls die Güte leidet. Die Ausbeute betrug bei Aepfeln und Birnen im Mittel 15%, bei der Zuckerrübe 16%. Verf. ist der Ansicht, dass die Verarbeitung der Rübe auf Syrup lohnender ist als auf Zucker.

Am Schluss wirft Verf. folgende Fragen auf: Wie ist der Boden für das Obst und die Rüben am besten zu behandeln? Wie sind die einzelnen Syrupe zusammengesetzt und welchen Nährwerth besitzen sie? Wie stellt man am besten aus Rüben für die Volksernährung bestimmte Syrupe her? *A. Juckenack.*

Ottomar Henzold: Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase. Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, **6**, 292—293.

Verf. empfiehlt nachfolgendes Verfahren zum qualitativen Nachweis von Gelatine in Fruchtsäften, Gelées und Marmeladen: „Die Fruchtgelées, in denen man Gelatine

vermuthet, werden mit Wasser verdünnt und aufgekocht. Die heisse Lösung wird nöthigen Falles filtrirt und ein Theil derselben in einem Probirrohr mit Kaliumbichromatlösung (1:10) im Ueberschuss versetzt, aufgekocht und sofort wieder durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Zu der erkalteten Lösung giebt man 2—3 Tropfen konc.-Schwefelsäure (nicht mehr!). Der weisse feinflockige Niederschlag ballt sich nach einiger Zeit zusammen und setzt sich ab."

Die Reaktion tritt sowohl in verdünnten als koncentrirten Lösungen ein. Pflanzengallertstoffe liefern bei gleicher Behandlung keinen Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung der thierischen Gelatinen ist das Verfahren jedoch nicht geeignet, da es nur etwa 63% Ausbeute liefert. *A. Juckenack.*

Patente.

Eugène Firminhac in Paris: Verfahren zum Konserviren von Früchten mittels Kälte. — D.R.P. 106055 vom 18. December 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 21.

Die Früchte werden zunächst einer Vorbehandlung mit Luft, welche mit Dampf gesättigt ist, bei einer Temperatur von etwa 2° unterworfen. Infolge der Berührung der Luft mit den zu konservirenden Früchten und mit den Wänden der Kammern, in welchen sich erstere befinden, steigt die Lufttemperatur um einige Grad.

Die Luft, die nun nicht mehr mit Wasserdampf gesättigt ist, entzieht den Früchten einen Theil ihres Wassergehaltes, so dass eine mässige Saftkoncentration eintritt. Die so behandelten Früchte werden sodann der Einwirkung trockner Luft von mindestens —4° unterworfen, worauf sie sich nach der Herausnahme aus den Kammern mehrere Tage in unverändertem Zustand erhalten.

Fritz Dippel in Heidelberg: Schutzhülle aus vulkanisirtem Gummi für Eier und Früchte. D.R.P. 106730 vom 12. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 202.

Das Konservirungsverfahren besteht darin, dass die Eier bezw. die Früchte, zwecks vollständigen Abschlusses gegen die umgebende Luft mit einer dünnen Hülle aus vulkanisirtem Gummi so umgeben werden, dass diese Hülle überall gleichmässig anliegt. *A. Oelker.*

Gährungserscheinungen.

R. Albert und **E. Buchner:** Hefepresssaft und Fällungsmittel I. — Wochenschr. Brauerei 1900, **17**, 49—51.

Neuere Versuche, durch Alkoholfällung gährwirksame Substanz aus dem Hefepresssaft zu isoliren, bestätigten die früher schon von E. Buchner gemachten Angaben. Verff. beabsichtigten festzustellen, ob sich eine derartige Fällung, ohne Verlust an Gährkraft zu erleiden, ausführen lasse und ferner, inwiefern dieselbe etwa geeignet sei, eine Trennung der Zymase von den übrigen Bestandtheilen des Presssaftes zu ermöglichen.

Bei der Ausführung der Alkoholfällung hat es sich von vorneherein als zweckmässig erwiesen, nicht mehr als 50 ccm Presssaft auf einmal anzuwenden. Eine längere Berührung des Niederschlages mit Alkohol beeinträchtigt die Gährkraft schon empfindlich. Der Niederschlag wird sogleich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ein Verlust an Gährkraft tritt durch die Alkoholfällung nicht ein.

Um einwandsfreie Resultate zu erhalten, wurde bei weiteren Versuchen in der Weise verfahren, dass die aus 50 ccm Saft erhaltene Fällung einige Zeit mit Wasser digerirt, darauf filtrirt und ein entsprechender Theil des Filtrates auf seine Gährkraft geprüft wurde. Hierbei tritt ein Verlust an Gährkraft ein, derselbe konnte auf die

Schwerlöslichkeit des Fällungsproduktes zurückgeführt werden, so dass ein längeres Digeriren vor dem Filtriren nothwendig erscheint. Versuche in dieser Richtung ergaben keine wesentliche Besserung.

Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass die Zymase durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols in einen anhydridartigen Zustand übergeführt wird. Andererseits konnte die angewendete 40%-ige Zuckerlösung ein geeigneteres Lösungsmittel sein als das Wasser. Versuche in letzterer Richtung führten keine Verbesserung herbei.

Ein günstiger Einfluss auf die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages lässt sich dadurch erreichen, dass man statt absoluten Alkolols ein Gemenge von Alkohol und Aether zur Fällung verwendet.

Aus dem Umstande, dass zur vollständigen Ausfällung der Zymase ein 12-faches Volumen absoluten Alkohols erforderlich war, konnte man annehmen, dass es durch fraktionirte Fällung gelingen müsse, eine weitere Trennung der Zymase von den übrigen Bestandtheilen des Presssaftes zu erreichen.

Der mittelst 200 ccm Alkohol aus 50 ccm Saft gewonnene Niederschlag enthält schon einen erheblichen Theil der Zymase. Das Filtrat der Fällung mit 600 ccm Alkohol wirkte noch energischer. Es konnte hierbei gleichzeitig festgestellt werden, dass die Zymase, wie anzunehmen, nur einen äusserst geringen Theil des Niederschlages bildet, denn bezüglich der Gewichtsmengen der beiden Fällungen ergab sich keine Differenz. Weiter darf aus dem Versuche geschlossen werden, dass die Fällung des Enzyms nicht auf dessen Unlöslichkeit im Fällungsmittel beruht, sondern dadurch zu Stande kommt, dass die Zymase von den alkoholunlöslichen Bestandtheilen des Presssaftes mechanisch mit niedergerissen wird. Es besteht daher die Möglichkeit, durch Erzeugung irgend eines anorganischen Niederschlages in dem Presssafte die Zymase ausfällen zu können.

Gleichzeitig mit den Verff. hat R. Rapp in München Aceton als Fällungsmittel angewandt. Durch die Acetonfällung scheint ein beträchtlicher Theil der Gährkraft verloren zu gehen. Verff. erwähnen noch, dass sie auch Methylalkohol als Fällungsmittel angewendet haben. Hierdurch wird jedoch auffallender Weise die Zymase vollständig zerstört, denn die Fällung verhielt sich Saccharose gegenüber vollständig indifferent, auch konnte aus dem Filtrat kein gährwirksames Produkt mehr gewonnen werden. *H. Will.*

R. Albert und **E. Buchner:** Hefepresssaft und Fällungsmittel. II. — Wochenschr. Brauerei 1900, **17**, 189—190.

In der ersten Mittheilung wurde bereits nachgewiesen, dass durch Anwendung eines Gemisches von Alkohol und Aether aus dem Hefepresssaft eine Fällung erhalten wird, welche in Wasser suspendirt, dieselbe Gährkraft besitzt, wie der frische Saft, demnach die gesammte Zymase unverändert enthalten muss. Hingegen gelang es damals nicht, durch Wiederauflösen und Filtriren eine Lösung von gleich grosser Gährkraft zu erhalten. Bei weiteren Versuchen wurde eine wässerige Lösung von Glycerin zum Wiederauflösen der Alkohol-Aetherfällung angewandt und war das Resultat erheblich günstiger, indem hier nahezu 90% der Gährkraft erhalten blieben. Diese geringe Abnahme scheint lediglich durch die Schwierigkeiten bedingt zu sein, welche sich bei dem Filtriren ergeben.

Ausser 10%-iger Glycerinlösung wurden gleichzeitig 20, 5 und 2%-ige Lösungen zum Vergleich angewandt. Diese Glycerinlösungen unterscheiden sich von dem frischen

Safte dadurch, dass sie auch nach beendigter Gährung stets absolut klar bleiben, während der Presssaft sich, selbst wenn anfänglich vollständig klar, stets mehr oder weniger stark während der Gährung trübt.

Die Koncentration der Glycerinlösung ist ohne wesentlichen Einfluss; ferner werden für die Gährkraft der Glycerinlösung fast durchweg noch höhere Zahlen erhalten als für diejenige des frischen Saftes. Letztere Erscheinung ist wohl nur dadurch veranlasst, dass die Wirkung der Zymase zerstörenden peptischen Enzyme entweder durch die Alkoholfällung oder durch die Glycerinlösung beeinträchtigt wird. Ein Versuch scheint diese Annahme zu bestätigen, indem er zeigt, dass frischer Saft durch längeres Stehen unter gleichen Bedingungen seine Gährkraft schneller verliert als die Glycerinlösung der Alkohol-Aether-Fällung.

Durch Zusatz von Eiweiss kann die Gährkraft des Presssaftes erheblich gesteigert werden, indem die Zymase bis zu einem gewissen Grade vor der Zerstörung durch peptische Enzyme geschützt wird, wie dies früher von E. Buchner nachgewiesen wurde.

Eine Abnahme der Gährkraft tritt durch zweimalige Fällung nicht ein. Zu einer weiteren Isolirung der Zymase scheint demnach auch eine mehrmalige Fällung mit Alkohol-Aether nicht zu führen.

Auch die zweite Fällung lässt sich in derselben Weise wie die erste wieder in Glycerin lösen und zeigt auch deren Wiederauflösung nach dem Schütteln mit Kieselguhr und Filtriren die gleiche Gährkraft wie der frische Saft. Die Differenz zwischen der Gährkraft des frischen Saftes und der wiedergelösten zweiten Fällung ist auch hierbei so gering, dass sie lediglich analytischen Fehlern zuzuschreiben ist.

Schliesslich wurde noch durch zwei Versuche festgestellt, dass lebende Hefe durch eine kurze Behandlung mit dem zur Fällung von Presssaft verwendeten Alkohol-Aethergemisch sicher getödtet wird. *H. Will.*

R. Albert und **E. Buchner:** Hefepresssaft und Fällungsmittel. — Ber. deutsch. chem. Ges. 1900, **33**, 266—271, 971—975.

E. Buchner berichtet in den vorliegenden Mittheilungen im Wesentlichen, theilweise in erweitertem Umfange über die gleichen Versuche, über welche R. Albert in der Wochenschr. für Brauerei berichtet hatte. (Vergl. die beiden vorstehenden Referate!) *H. Will.*

P. Lindner: Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe. — Wochenschr. Brauerei 1900, **17**, 173—174.

Es ist eine sehr auffällige Thatsache, dass für die meisten Kulturhefen einfache Eintrocknung bei gewöhnlicher Temperatur schon hinreicht, um einen sehr hohen Procentsatz von Zellen abzutödten. Nicht so empfindlich wie die Zelle ist die von ihr erzeugte Zymase.

Verf. wirft die Frage auf, ob durch die Wirkung der Zymase ein Vortheil für die noch wenigen lebend gebliebenen Zellen geschaffen wird. Dem ist in der That so. Wir wissen, wie schon geringe Mengen von Alkohol und Kohlensäure hinreichen, um geradezu lähmend zu wirken auf die Entwicklung namentlich von Fäulnissbakterien. Eine Würze, die mit getrockneter Hefe angestellt wird, in der keine Zymase mehr wirksam ist, fällt unfehlbar der Fäulniss anheim, selbst wenn noch ein paar lebende Hefezellen vorhanden sind, oder wenn man absichtlich noch mit wenig Hefe geimpft hätte.

Da, wo in der getrockneten Hefe die Zymase noch wirksam ist, sorgt diese dafür, dass bis zu dem Zeitpunkt, wo die Sprossungen schon zahlreicher geworden sind und wo der Hefenachwuchs selbst schon die ersten Gährwirkungen ausüben kann, die Bakterien in Schach gehalten werden.

Nicht jede Hefenart ist gegen das Eintrocknen so empfindlich wie unsere Brauereihefen; die Kahmhefen, die Pastorianus-Arten und andere wilde Hefen sind sogar ziemlich widerstandsfähig. Das ist auch der gefahrvollste Punkt bei der Verwendung getrockneter Bierhefe.

Ob ausser der Zymase noch die anderen in der Hefezelle vorhanden gewesenen, beim Trocknen derselben aber jedenfalls noch nicht zerstörten Enzyme eine antibakterielle Wirksamkeit entfalten, ist nicht festgestellt. Dass solche Enzyme noch vorhanden sind, geht aus den Versuchen von Emil Fischer und Anderen hervor.

Aber auch in den Fällen, wo Hefen jahrelang in einer Kulturflasche aufbewahrt werden, können oft Enzymwirkungen noch festgestellt werden, wo die Zellen selbst schon abgestorben sind. So hatte Verf. von 4—5-jährigen Kulturen von Hefe „Saaz" und „Frohberg" Ueberimpfungen auf frische Würzegelatinen gemacht, um zu sehen, ob noch Leben sich äussern würde; das war nicht der Fall, die Zellen, die sämmtlich schon längere Zeit am Boden der verflüssigten Gelatine gelegen hatten, waren sämmtlich abgestorben. Um so merkwürdiger war es, dass an den neuen Impfstellen sich tiefe Gruben in der frischen Gelatine bildeten, ohne dass ein Hefenwachsthum zu erkennen war. Hier war also das Gelatine verflüssigende Enzym noch wirksam geblieben. *H. Will.*

A. Rosenstiehl: Ueber die Vermehrung der Hefen ohne Gährung bei Gegenwart einer begrenzten Menge von Luft. — Compt. rend. 1900, **130**, 195—198.

Verf. hat bei der bakteriologischen Analyse von Cider mehrfach bei begrenzter Lüftung, bei welcher sich Kohlensäure hätte entwickeln sollen, eine Vermehrung ohne solche beobachtet.

Die Hefen, welche zu den Versuchen dienten, wurden aus gährendem Cider durch zwei aufeinander folgende Kulturen in sterilem Kartoffelsaft, der mit Gelatine oder Gelose versetzt und in Platten gegossen war, gezüchtet.

Die Kolonien wurden in verschiedene Würzen eingeimpft. Dieselben versetzten künstliche Würze sehr gut in Gährung. Nach zwei oder drei Züchtungen in dieser Würze besitzen sie ihre volle Energie und sind im Stande, den Kartoffelsaft in Gährung zu versetzen. Entnimmt man die Hefen jedoch direkt den Plattenkulturen, so sind sie hierzu unfähig, sie fallen unthätig auf den Grund der Flüssigkeit. Es entwickelt sich kein Gas, der Absatz aber vermehrt sich sichtlich. Die Oxydasen des Kartoffelsaftes sind nicht die Ursache dieser verminderten Lebenskraft, dagegen geben Versuche der Vermuthung Raum, dass es der Gerbstoffgehalt der Kartoffel ist. Der Sauerstoff, welcher in diesen Versuchen für die Vermehrung verwendet werden konnte, war der in der Flüssigkeit gelöste. Es stand also nur eine begrenzte Menge von Luft zur Verfügung, welche der Gährung günstig ist. Im luftleeren Raum und bei Gegenwart von Wasserstoff findet weder Gährung noch Vermehrung statt, eine Thatsache, die unter anderen Bedingungen von Pasteur und M. Cochin festgestellt wurde.

Der günstige Einfluss der Gelatine ist nicht an den Stickstoff gebunden; sie bietet keinen Nährstoff. Dieselbe wirkt nicht durch ihre Substanz auf die in voller

Thätigkeit begriffene Hefe, sondern nur auf die Anregung der durch ihre Kultur in einem armen Substrat geschwächten Hefen, indem sie eine adstringirende Substanz aus dem Kartoffelsaft entfernt, unzweifelhaft einen Körper von der Natur des Gerbstoffes. Diese Auffassung wird dadurch bekräftigt, dass der Zusatz von Tannin zu einer künstlichen Würze nach Art des Kartoffelsaftes die Gährung mit diesen geschwächten Hefen hemmt. Um eine schlagende Demonstration der Vermehrung der Hefen ohne Entbindung von Gas zu geben, kann der Versuch in folgender Weise eingerichtet werden:

In eine Reagenzröhre, die 2%-iges, bis zur Verflüssigung erwärmtes Gelosewasser enthält, lässt man langsam sterilen Kartoffelsaft fliessen. Sein grösseres specifisches Gewicht lässt ihn auf den Grund sinken. Die Geloselösung schwimmt obenauf und bildet nach dem Erkalten der Flüssigkeit einen hermetisch schliessenden und durchsichtigen Pfropfen. Nach dem Erkalten impft man durch einen Stich eine Hefekolonie, entweder Apiculatus-Hefe oder eine elliptische Hefe, ein. An der Stelle, an welcher der Stich, nachdem er die Gelose passirt hat, den Kartoffelsaft berührt, sieht man allmählich eine Kolonie entstehen, welche wächst und sich der Flüssigkeit von oben nach unten bemächtigt.

Die Schlussfolgerung, welche sich ergiebt, ist, dass von den beiden Lebensäusserungen die Fähigkeit der Reproduktion zuletzt erlischt, wenn die Lebenskraft einer Hefe geschwächt wird. *H. Will.*

Arthur L. Stein: Ueber das Volumen von Zuckerlösungen vor und nach der Gährung. — Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, **19**, 127—128.

H. T. Brown zeigte sowohl durch den Versuch als auch durch Rechnung, dass eine geringe Abnahme des Volumens stattfindet, wenn Invertzucker vergohren wird. Th. Kosutány thut dar, dass keine Veränderung im Volumen stattfindet.

Verf. berechnet nun zunächst auf Grund der von anderen Forschern für die Umsetzungsprodukte bei der Gährung festgestellten Daten, dass bei einer 10%-igen Dextroselösung keine Veränderung im Volumen bei der Gährung stattfindet. Bei einer 20%-igen Lösung beträgt dieselbe 0,3%.

Bei einer 10%-igen Maltoselösung findet eine Contraktion um 0,2%, bei einer 20%-igen um 0,5% statt.

Verf. stellte ausserdem selbst Versuche mit Dextrose- und Maltoselösungen an.

Die stärkere Contraktion des Volumens bei der Vergährung der Maltose ist offenbar auf die Volumverminderung zurückzuführen, welche durch die Umwandlung der Maltose in Dextrose bewirkt wird. Schaltet man diese aus, dann ist die Volumverminderung einer 10%-igen Lösung durch die Gährung sehr klein (geringer als 0,1%), bei einer 15%-igen Lösung etwa 0,1%, bei einer 20%-igen Lösung wahrscheinlich zwischen 0,2 und 0,3%. *H. Will.*

H. Will: Einige Beobachtungen über die Lebensdauer getrockneter Hefe. IV. Nachtrag. — Zeitschr. ges. Brauw. 1900, **23**, 11—12.

Die beiden Holzkohlekonserven No. 9 und 10 haben sich von allen im Jahre 1886 mit den verschiedenartigsten Beimischungen angefertigten Hefekonserven als die haltbarsten erwiesen. Eine wiederholte Prüfung derselben im Jahre 1899, nach Verlauf von 13 Jahren und 2 Monaten, liess erkennen, dass auch jetzt noch nicht alle Hefezellen abgestorben waren.

Die nähere Untersuchung der aus Konserve No. 9 entwickelten Hefe ergab nur mehr die Gegenwart von Kulturhefe; Konserve No. 10 enthielt vorherrschend wilde Hefe und nur mehr in Spuren Kulturhefe. In einzelnen Kulturen fand sich vorherrschend, wenn nicht ausschliesslich, eine schon im II. Nachtrag erwähnte Hefe vor, welche dadurch charakterisirt ist, dass sie sich rasch zu grossen Klumpen zusammenballt.

Offenbar hatte also im Verlaufe des 13. Jahres die Aufbewahrung der Konserven bei Ausschluss von Luft und bei niederer Temperatur eine weitere Abnahme von lebens- und entwicklungsfähigen Hefezellen stattgefunden.

Die Hefekonservirung mittels Holzkohle zum Transport in überseeische Länder scheint nach den vorliegenden Mittheilungen in den letzten Jahren öfters in Anwendung gebracht worden zu sein und zwar selbst unter den schwierigsten Verhältnissen mit sehr günstigem Erfolg.

Mit Erfolg werden sich für diesen Zweck Hefekonserven auch in der Weise herstellen lassen, dass man als Hauptzusatz Holzstoff wählt, während pulverisirte Holzkohle nur in verhältnissmässig geringer Menge beigemischt wird. *H. Will.*

H. Will: Eine Mycoderma-Art und deren Einfluss auf das Bier. II. Mitthlg. — Zeitschr. ges. Brauw. 1900, **23**, 185—190, 197—201, 209—216, 225—230 und 237—241.

Verf. giebt in dieser II. Mittheilung eine morphologische Beschreibung der von ihm studirten Mycoderma-Art, welche Krankheiten an obergährigem Bier veranlasst (Diese Zeitschr. 1900, **3**, 266.), wobei gleichzeitig die specielle Morphologie der Mycodermazelle, überhaupt die Form und Grösse der Zellen in jüngeren und älteren Kulturen, die Zellhaut und der Zellinhalt, speciell die Oelkörperchen in demselben, eingehend berücksichtigt werden.

Verf. berührt die von Fischer früher (Centralbl. Bakteriol., I. Abtheilung, 1890, **14**, 653) gemachte Mittheilung über die angebliche „endogene“ Zellbildung bei Mycoderma und kommt auf Grund seiner eigenen Untersuchungen zu dem Schluss, dass von Seite Fischer's ein Beobachtungsfehler vorliegt.

Die Wachsthumsform in Einzelkulturen, Plattenkulturen und Riesenkolonien, welch letztere auf einer Tafel dargestellt sind, wurden auf 5 Gelatinen von verschiedener Zusammensetzung studirt und zeigten sich hier speciell bei den Riesenkolonien charakteristische Unterschiede.

Bei der Vergleichung verschiedener Arten ist neben der Einsaatmenge auch noch das Alter der Kolonien anzugeben, überhaupt muss Werth darauf gelegt werden, etwaige Veränderungen an den Kolonien in der Zeit kennen zu lernen. Das Alter ist neben den äusseren Faktoren mitbestimmend für die Form der Kolonien. Allem Anschein nach kommen die specifischen Wachsthumsformen der Kolonien auf den verschiedenen Nährböden erst in einem späteren Alter zum Ausdruck.

Mit fortschreitender Entwicklung treten bis zu einem gewissen stationären Zustand, der meist durch den Beginn der Verflüssigung gekennzeichnet ist, Veränderungen, wenn auch nur geringe, hervor, die jedoch immerhin zur Charakteristik der Wachsthumsform beitragen. Aus diesem Grund wurde auch in den verschiedenen Versuchsreihen die Beobachtungsdauer verschiedene Zeit lang ausgedehnt. Die Wachsthumsform als diagnostisches Merkmal hat also nur einen relativen Werth. Zum Schluss theilt Verf. noch einige biologische Beobachtungen mit.

Das mit einer Reinkultur von Mycoderma erhaltene Ergebniss bestätigt die schon früher gelegentlich gemachte Beobachtung, dass Mycodermazellen in trockenem Zustand sehr lang, im vorliegenden Falle mindestens zwei Jahre am Leben bleiben können. Jedenfalls ist auch hier, wie bei Hefe, niedere Temperatur für eine längere Lebensdauer in trockenem Zustand günstiger als höhere. Ob letztere allein nachtheilig auf dieselbe einwirkt, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Ein Versuch im Exsikkator spricht gegen diese Annahme. Es müssen sich also noch andere Faktoren geltend machen. Nachdem die Einwirkung des Lichtes ausgeschlossen ist, kommt noch der Zutritt von Luft in Betracht. Letzterer dürfte aber nach dem Versuchsergebniss für sich allein nicht von ausschlaggebendem Einfluss sein. Viel wahrscheinlicher ist, dass der Wassergehalt der getrockneten Zellen eine Hauptrolle spielt. Wird derselbe durch trockene Luft auf das möglichste Mindestmaass herabgedrückt, so wird wenigstens innerhalb eines verhältnissmässig kurzen Zeitraumes keine weitgehende Schädigung der Zellen eintreten. *H. Will.*

L. Steuber: Beiträge zur Kenntniss der Gruppe Saccharomyces **anomalus**. — Zeitschr. ges. Brauw. 1900, **23**, 3—10, 17—25 und 33—36.

Keine Hefegruppe ist so scharf charakterisirt, wie die Gruppe S. anomalus Hansen. Die eigenthümlichen, hutförmigen Sporen, welche sehr grosse Uebereinstimmung mit denjenigen von Endomyces decipiens Reess zeigen, lassen wohl kaum einen Zweifel darüber aufkommen, dass es sich hier um eine natürliche Gruppe von Hefen handelt, während bei anderen diese Zusammengehörigkeit nicht so feststeht. Das Interesse für diese Hefegruppe muss sich vom praktischen Standpunkte aus erhöhen, nachdem Jörgensen eine Anomalus-Varietät beobachtete, welche in englischem Biere (obergähriges) Trübungen hervorgerufen hatte, also als Krankheitshefe aufgetreten war. Nach zahlreichen in der physiologischen Abtheilung der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München gemachten Beobachtungen kommen diese Hefen durchaus nicht so selten in Bier und Bierhefen vor und scheinen die Vertreter derselben sehr weit verbreitet zu sein.

Unter den vier von Steuber näher untersuchten Varietäten befindet sich auch die von H. Will zu seinen Studien über Proteolyse verwendete (Diese Zeitschr. 1898, 1, 426.). Steuber hat die Wachsthumsform der vier Varietäten in Einzelkulturen und in Riesenkolonien, sowie das Verhalten in Stichkulturen bei Verwendung von 10%-iger Würzegelatine studirt. Weiter wurde die Abhängigkeit des Wachsthums auf der Oberfläche (Hautbildung) von der Temperatur untersucht. Dieselbe giebt in gleicher Weise wie bei den anderen bisher in dieser Richtung untersuchten Hefen durchgreifende Unterscheidungsmerkmale ab.

Nur bei Varietät I treten Gährungserscheinungen auf und ebenso bildet dieselbe allein Essigäther wie der S. anomalus Hansen sowie der von Lindner aus Grünmalz isolirte. Die Zellen des Hefenabsatzes bei Varietät I haben das charakteristische Aussehen von „wilder Hefe", während die Zellen der Oberflächenhaut mehr dasjenige von typischen Mycodermazellen besitzen. Bei den übrigen Varietäten scheint also diejenige Generation, welche alkoholische Gährung hervorzurufen vermag, mehr oder weniger verloren gegangen zu sein. Wie die Hautbildung, so giebt auch die Sporenbildung auf dem Gipsblock bei den untersuchten Varietäten von S. anomalus wie bei den anderen Hefenarten diagnostische Merkmale ab. Die Widerstandsfähigkeit derselben gegen Erhitzen in Würze und Wasser wurde von H. Will geprüft. Nach zahlreichen,

diesbezüglichen im physiologischen Laboratorium der wissenschaftlichen Station durchgeführten Beobachtungen gewinnt es den Anschein, als ob die Widerstandsfähigkeit gegen Erhitzen ein nicht unwichtiges diagnostisches Merkmal abgebe.

Sämmtliche 4 Varietäten verflüssigen Gelatine. Die verflüssigten Gelatinen reagirten ebenso wie alle Bierwürzen, in denen die Anomalus-Varietäten vegetirt hatten, schwach sauer. H. Will hat jedoch bei einer Anomalus-Art auch schwach alkalische Reaktion konstatiren können.

Sehr eingehend hat Steuber das Verhalten von S. anomalus zu verschiedenen Zuckerarten (Saccharose, Dextrose, Maltose, Lävulose, Laktose und Galaktose) untersucht. Ein Eingehen auf die interessanten Ergebnisse ist nicht möglich.

Nach allen Versuchen scheint nur S. anomalus I in chemisch-physiologischer Beziehung Hefecharakter zu besitzen, theilweise auch noch S. anomalus II; S. anomalus III und IV verleugnen den Hefecharakter in dieser Beziehung vollständig. Um so grössere Aehnlichkeit haben S. anomalus II, III und IV mit Mycoderma, denn sie sind im Stande, in einem sterilen Bier mit 3,70% Alkohol binnen 14 Tagen den Alkohol vollständig zu oxydiren. S. anomalus II und III erzeugten hierbei auch noch etwas Essig- und Buttersäure; bei S. anomalus IV wird unter diesen Umständen der Alkohol ohne Bildung von Fettsäuren verbrannt. Auch hier zeigt S. anomalus I die geringste Oxydationsfähigkeit.

Bei keiner der untersuchten Varietäten sind in untergährigem Bier bei zahlreichen Gährversuchen Geschmacksverschlechterungen beobachtet worden. Sie sind also als Krankheitserreger nicht zu fürchten, umsoweniger als bei den bei der Untergährung eingehaltenen Temperaturen diese Hefe in der Regel mehr oder weniger unterdrückt wird. *H. Will.*

van Laer: Bier mit doppeltem Gesicht. — Compt. rend. 1900, **130**, 53 und Ann. Inst. Pasteur 1900, **14**, 82—101.

Zuweilen trifft man Biere an, welche im durchfallenden Licht klar und selbst absolut blank erscheinen, im auffallenden Licht dagegen trüb. Ihre Farbe ist, anstatt rein gelb oder braun zu sein, matt, wie wenn sie mit einer milchigen Flüssigkeit vermischt wären. Von oben betrachtet, scheinen die Flaschen eine trübe Flüssigkeit zu enthalten. Die Farbe ist schmutzigweiss mit einer charakteristischen gelben Fluorescenz. Die Krankheit, welche sich sehr häufig beim Faro und Lambik, seltener und weniger intensiv bei Bieren, welche mit Hefe angestellt werden, findet, führt bei den Praktikern in Brüssel den Namen der Doppelsichtigkeit (à double face) oder „tweeskinde“, ein Ausdruck, der an das so verschiedene Aussehen erinnert, welches die Biere zeigen, je nachdem man sie im auffallenden oder im durchfallenden Lichte prüft. Der Fabrikationsfehler steht in enger Beziehung zu der schleimigen Gährung, deren Keime sich oft in den Faro- und Lambik-Würzen finden, so dass sich, wenn man diese Biere bei einer zu hohen Temperatur vergähren lässt, kaum ein einziges Fass findet, dessen Inhalt nicht mit einem Male fadenziehend und doppelsichtig würde. van Laer hat aus solchen Bieren einen Bacillus von 1,7—1,8 μ Länge und 0,5—0,8 μ Breite isoliren können, welchen er B. viscosus bruxellensis nennt. Während des Wachsthums in Bierwürze vermehrt sich die Viskosität der letzteren bis zu einem Maximum, um alsdann wieder abzunehmen und auf den ursprünglichen Grad zurückzukehren. Der Bacillus viscosus bruxellensis entwickelt sich auf den meisten festen und flüssigen Substraten, welche in den bakteriologischen Laboratorien angewendet

werden. Unter gleichen Verhältnissen verursachen verschiedene Würzen nicht den gleichen Grad von Viskosität. Hochprocentige Würze und überhaupt die Lambik-Würzen werden viel stärker fadenziehend als andere. In gleicher Weise verhalten sich die Würzen, welche aus Luftmalz hergestellt sind.

Die Biere mit doppeltem Gesicht und die gleichen mit Zuckerzusatz hergestellten Biere zeigen in Beziehung auf die Menge und die Natur der Säuren, welche sie enthalten, nichts Besonderes; das Gleiche ist aber nicht der Fall in Beziehung auf ihren relativen Gehalt an Extrakt und Alkohol.

Die Zusammensetzung des Substrates in Beziehung auf die stickstoffhaltigen Substanzen spielt eine wichtige Rolle bei diesem fermentativen Process.

Die schleimige Masse kann als eine Mischung von stickstoffhaltigen und gummösen Substanzen betrachtet werden, von welchen die ersteren die Kapseln der Bakterien, die letzteren die gelatinöse Masse bilden, welche die Kapseln vereinigt und später verschwindet, indem sie in Säuren umgewandelt wird.

Mycoderma cerevisiae und gewisse Schimmelpilze verhalten sich Würzen gegenüber, welche fadenziehend gewesen waren, wie wenn letztere einen Zusatz von Pepton, Asparagin oder Harnstoff erhalten hätten. Die Kulturen werden wieder schleimig.

Der B. viscosus bruxellensis zersetzt ausserdem eine gewisse Menge von Kohlenhydraten, welche zu seiner Verfügung steht, und bildet sie in Milchsäure und Fettsäuren (Essig- und Buttersäure) um. *H. Will.*

W. Henneberg: Zur Biologie des Essigaales. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1900, **6**, 180—184.

Verf. stellt zunächst aus der sehr umfangreichen Litteratur die wichtigeren Angaben über das Leben des Essigälchens zusammen. Der Essigaal ist noch heute eine der lästigsten Plagen der Gährungsessigindustrie. Es giebt keine Schnellessigfabrik und wohl auch keine grössere Wein- und Bieressigfabrik, die diese Thiere nicht in mehr oder weniger grossen Mengen beherbergt.

Unter normalen Bedingungen sind die erwachsenen Weibchen beständig trächtig. Die grösste Zahl an Jungen, welche bei einem befruchteten, isolirten Weibchen beobachtet wurde, war 45. Meistens waren innerhalb 8 Tage sämmtliche befruchtete Eier reif geworden und die Jungen abgesetzt. Die jungen Thiere erlangen durchschnittlich in 4 Wochen die Geschlechtsreife.

Unter günstigen Bedingungen ist die Fortpflanzung eine ausserordentlich grosse: Nach 7 Monaten waren in Gefässen, in die nur ein trächtiges Thier gebracht war, unzählige Mengen vorhanden. Am 24. Tage konnten 68 Nachkommen von einem isolirten Thiere gezählt werden.

Essigälchen können in verschiedenen Flüssigkeiten ohne Essig, der für sie keine Nahrung ist, leben, sterben aber, sobald Fäulniss eintritt.

Es wurde vielfach festgestellt, dass Bakterien mit Vorliebe gefressen werden und zur Nahrung dienen können. In stärkehaltigen Flüssigkeiten gezüchtete Thiere zeigen im Darm aufgenommene Stärke. Grössere Körper, Hefezellen etc., können den engen Schlund nicht passiren, also auch nicht zur Nahrung dienen.

Alkoholische Gährung ertragen sie ohne Schaden. Die von Kahmhefen gebildeten Häute können sie durch ihre Bewegungen nicht zerstören, wohl aber die zarten Essigbakterienhäute. Wenn sie in grossen Mengen vorhanden sind, können sie daher den Essigfabriken (nach dem Orleans-Verfahren) empfindlichen Schaden

bringen. 15—16%-ige Essigsäure tödtet die Thiere in 5 Stunden. Erst in 10%-igem Essig bleiben sie am Leben, vermehren sich aber nur sehr wenig. Gute Vermehrung findet erst in unter 6%-iger Säure statt, und zwar um so besser, je weniger Säure vorhanden ist. In dem Speiseessig (ca. 3—4%-ig) vermehren sie sich daher ausserordentlich gut. Die günstigste Temperatur liegt bei 20—29° C, das Maximum bei 34° und das Minimum bei 0,5°. Eine Vermehrung findet unter 14° nicht mehr statt. Eine Temperatur von 42—43° tödtet sie in 5 Minuten, eine solche von 44° in einer Minute. Gegen Kälte sind sie unempfindlicher: ein 15-stündiger Aufenthalt in gefrorenem Essig tödtet die Thiere nicht; in Wasser waren sie bei — 20° in 5 Stunden abgestorben.

Unter völligem Luftabschluss sterben die Aelchen in ca. 3 Tagen. Sobald die Gefässwände feucht sind, verlassen sie die Flüssigkeit und sammeln sich als weisse, schleimige Masse oder, indem sie eisblumenähnliche Figuren bilden, oberhalb derselben an. Gegen keine andere der bisher untersuchten Säuren sind die Aelchen so widerstandsfähig, wie gegen Essigsäure. Sehr giftig erwiesen sich anorganische Säuren. Besonders empfindlich sind sie gegen Natronlauge.

Ein Druck von einer Atmosphäre, sowie ein elektrischer Gleichstrom von 3 Ampère haben keinen schädigenden Einfluss gezeigt.

Menschlicher Magensaft tödtet bei 38—39° C die Aelchen erst nach mehreren Stunden. Durch die hohe Temperatnr sind sie aber so geschwächt, dass sie im Körper wohl kaum Störungen hervorrufen können. Hunger tödtet sie sehr langsam.

Je nach dem Alter und der Ernährung schwankt die Grösse des Essigaales.

Die Essigälchen vermehren sich ungeheuer, wenn der Essig im Kaufladen zum Verkauf verdünnt wird (bis ca. 3,5%) und in halb gefüllten Fässern lagert. Dies tritt auch ein, wenn selbst das reinste Wasser dazu verwandt wurde und die Fässer sehr sauber gereinigt waren. Die Thiere können Trockenheit nicht vertragen, können daher durch Essigfliegen (Drosophila fenestrarum und funebris) etc. nicht aus einer Fabrik in eine andere übertragen werden. Die allgemeine Verbreitung des Essigälchens wird durch das Beziehen von „Ansäuerungsessig“ für jede neu einzurichtende Fabrik aus einer älteren inficirten Fabrik erklärt. *H. Will.*

Alb. Klöcker: Ist die Enzymbildung bei den Alkoholgährungspilzen ein verwerthbares Artmerkmal? — Centrbl. Bakteriol. II. Abtheilung 1900, **6**, 241—245.

Dubourg hat angegeben (Compt. rend., 1899, **128**, 440; diese Zeitschr. 1900, **3**, 52), dass solche Alkoholgährungspilze, welche anscheinend keine Inversionsfähigkeit besitzen und „deshalb sich nicht in Saccharoselösung entwickeln und darin Gährung hervorrufen können“, dazu gebracht werden können, indem die Bildung von Invertin durch Züchtung in bestimmter Weise hervorgerufen werden soll. Ferner theilt Dubourg mit, dass er dasselbe Experiment mit Galaktose gemacht habe, und dass die von ihm geprüften Zuckerarten, „direkt invertirbar oder nicht“, allen den von ihm geprüften Hefenarten gegenüber sich in derselben Weise, wie oben angegeben, verhielten. Unter den Zuckerarten macht Laktose eine Ausnahme und unter den Alkoholgährungspilzen misslang der Versuch bei Mucor alternans.

Dubourg ist also der Meinung, eine Methode entdeckt zu haben, mittelst welcher die Alkoholgährungspilze im Allgemeinen (und darunter auch die Saccharomyceten) durch die von ihm angegebene Züchtungsmethode zur Entwicklung eines Enzyms, welches sie bisher nicht besassen, gebracht werden können.

Ausser verschiedenen Unklarheiten hat Dubourg's Mittheilung auch den Mangel, dass diejenigen Arten, mit welchen er seine Versuche anstellte, nicht bekannt sind. Ferner bekommt man keine Aufklärung, inwieweit diejenigen Arten, mit welchen er experimentirte, vollständig ohne diejenigen Enzyme waren, in deren Besitz sie später kamen, oder dieselben nur in sehr geringer Menge entwickelt haben. Denn enthält die Hefenart das betreffende Enzym, wenn auch nur in sehr geringer Menge, so ist es an und für sich nicht merkwürdig, dass die Funktion eine Zeit lang wegen Abschwächung zurückgedrängt werden kann und dass umgekehrt die Menge des Enzyms durch eine kräftige Ernährung der Zelle erhöht werden kann.

Duclaux hat die Dubourg'schen Versuche in seinem „Traité de microbiologie“ T. III zu einem allgemein gültigen Satz erhoben und sie zur Bekräftigung der Anschauung benutzt, dass das Verhalten der Hefen den Zuckerarten gegenüber nicht als Charakter zur Unterscheidung benutzt werden kann. Die Untersuchungen des Verf. haben dagegen aufs Neue bekräftigt, dass wir hier einen der konstantesten Charaktere haben. Derselbe experimentirte mit S. apiculatus, einer neuen Species von einem typischen Saccharomyceten, welche in dem Magen einer Biene gefunden wurde, und mit S. Marxianus.

Die Versuche wurden genau nach den Angaben von Dubourg ausgeführt, jedoch konnte weder S. apiculatus noch die zweite Hefenart zum Invertiren der Saccharose gebracht werden. Ebenso vermag S. Marxianus die Maltose nicht zu vergähren, selbst wenn er im Voraus nach dem Dubourg'schen Verfahren gezüchtet wird.

Verf. ging sogar bei den Züchtungsversuchen noch einen Schritt weiter, indem er die Züchtung wiederholte und bei den beiden ersten Arten das Auswaschen unterliess. Nichtsdestoweniger wurden immer negative Resultate erhalten.

Die Angabe Dubourg's, dass Hefepilze bei dem von ihm angegebenen Verfahren zur Bildung eines Enzyms, welches sie bisher nicht besassen, gebracht werden können, ist falsch. Infolgedessen ist die auf Dubourg's Untersuchungen gebaute Schlussfolgerung von Duclaux, dass das Verhalten der Alkoholgährungspilze zu den Zuckerarten nicht als Artmerkmal gebraucht werden kann, nicht stichhaltig. Im Gegentheil ist die Enzymbildung der Alkoholgährungspilze einer der am meisten konstanten Charaktere, welche wir besitzen. *H. Will.*

Alfred Haury: Die Schimmelpilze und ihre industrielle Anwendung. — Oesterr. Chem. Ztg. 1899, **2**, 605—611.

C. Wehmer: Chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewerbe. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 788—799.

Patente.

Hans Wegener in Mainlens: Verfahren zur Verwerthung von Hefe für Nahrungs- und Genusszwecke. D.R.P. 108 707 vom 21. Juni 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 466.

Das Verfahren bezweckt, die bei der Brauerei abfallende Hefe für Nahrungs- und Genusszwecke dadurch nutzbar zu machen, dass man dieselbe zunächst vollkommen geschmack- und geruchlos macht und dann mit aromatischen Stoffen imprägnirt.

Um dies zu bewirken, wird die Hefe, nachdem sie wiederholt gewaschen ist, entwässert, bei erhöhter Temperatur getrocknet, und dann mit geringen Mengen aromatischer Stoffe, wie z. B. Kaffee, Cichorien u. s. w. vermengt.

Paul Kropf in Chikago: Gährverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisirung desselben unter Vermeidung einer Nachgährung. D.R.P. 106487 vom 25. Oktober 1898. — Patentbl. 1900, **21**, 100.

Man überlässt die in üblicher Weise hergestellte bezw. gekochte Bierwürze nach deren Abkühlung unter Zusatz von Hefe wie bisher der ersten oder Hauptgährung und presst dann vor Beendigung derselben, d. h. in der letzten Periode der Hauptgährung, einen Strom ozonisirter Luft während einer Zeitdauer von 4 — 6 Stunden durch die Würze hindurch. Hierauf wird das Bier, event. nach der Filtration, karbonisirt. Durch die ozonisirte Luft werden unter Unterdrückung der Gährung die Vorgänge der Eiweiss- und Hopfenharzabscheidung und der Bildung der im Biere nöthigen aromatischen Substanzen in erheblich kürzerer Zeit als bisher, vollendet. *A. Oelker.*

Trink- und Gebrauchswasser.

Friedrich C. G. Müller: Apparat zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 388—389.

Der in eine Bleiplatte A gelöthete Bügel B hängt mittelst einer Spiralfeder E und des Karabinerhakens F an dem Ringe einer Lothleine oder eines Messbandes (Fig. 39). Im Bügel kann eine Flasche D (gewöhnliche Medicinflasche von 400 ccm) mit Hülfe der Klemmvorrichtung C befestigt werden. Die Flasche wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen und die beiden Bohrungen werden mit dem U-förmigen, aus einem Glasstäbchen hergestellten Stöpsel H verschlossen. Letzterer sitzt an der Kette J, welche durch die Spirale hängt und mit ihrem oberen Ende im Ringe von F befestigt ist. Wenn die Vorrichtung ins Wasser hinabgelassen ist, hat ein kurzer Ruck an der Leine das Herausziehen des Stöpsels H zur Folge. Nach Entfernung desselben dringt das Wasser durch das in der einen Bohrung steckende Röhrchen G ein, während die Luft durch die andere Bohrung entweicht. Nach spätestens 80 Sekunden kann die Flasche gefüllt emporgezogen werden. — Bei Tiefen über 100 m wird die Flasche mit Benzin gefüllt und Kork nebst Stöpsel nicht ganz dicht schliessend aufgesetzt. Im Uebrigen verfährt man wie beschrieben. Das Benzin entweicht aus der Flasche nach Beseitigung des Stöpsels fast ebenso schnell wie Luft. *C. A. Neufeld.*

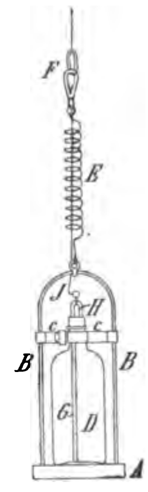


Fig. 39.

Julius von Weszelszky: Eine neue titrimetrische Bestimmung der Bromide neben Chloriden und Jodiden. — Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 81—91.

Die Methode basirt auf dem Verfahren L. W. Winkler's, nach welchem die Jodide in saurer Lösung durch Chlorwasser oxydirt und die entstehende Jodsäure jodometrisch bestimmt wird, während das Brom ausscheidet. Zur Erzielung richtiger Resultate muss anwesendes Eisen und Arsen entfernt werden. Man kocht daher die Lösung vor Zusatz des Chlorwassers mit kohlensaurem Kali auf und entfernt das entstandene basische Eisenkarbonat durch Filtriren. Etwa vorhandenes Arsen und Antimon entfernt man mit Schwefelwasserstoff. — Bei der Bestimmung des Broms benutzt Verf., mit einiger Aenderung, den von Bunsen und Fresenius zur Analyse des Mangansuperoxyds empfohlenen Apparat. Der Kolben fasst 200—250 ccm, wodurch die mit vorheriger Krystallisation verbundenen Fehler vermieden werden. Statt der Kautschukverbindungen werden eingeschliffene Glasverbindungen benutzt. Zur Vermeidung des

Zurücksteigens der absorbirenden Lösung dient ein, am äusseren Ende mit einem Hahn verschlossenes, bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünn ausgezogenes Einführungsrohr. Als durchzuleitendes Gas dient Kohlendioxyd. Die Ausführung des Verfahrens geschieht folgendermaassen:

Enthält das zu untersuchende Material kein Jod, so giebt man zu der Lösung ungefähr 1 g Kaliumkarbonat und die entsprechende Quantität Chlorwasser, kocht die Lösung über freier Flamme vorsichtig bis zum Eintrocknen, löst dann den abgekühlten Rückstand in etwa 100—150 ccm Wasser und titrirt, nachdem man Kaliumjodid zugefügt und angesäuert hat. Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter der $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung, mit 0,001333 multiplicirt, giebt die Menge des Broms. — Ist in der Lösung auch Jod enthalten, so wird sie in den oben beschriebenen Apparat eingeführt und nach dem Ansäuern so viel Chlorwasser dazu gegeben, dass es das Jod zu Jodsäure oxydirt und noch zur Oxydation des Broms zu Bromsäure genügt. Nachdem man den Apparat mit dem Absorptionsgefäss und das Einführungsrohr mit dem Kohlensäureentwickelungsapparat verbunden hat, giesst man in das Absorptionsgefäss so viel Wasser, welches 0,5—1,0 g Kaliumhydroxyd gelöst enthält, dass die Kugel der Retorte gerade abgesperrt wird. Jetzt fängt man an den Kolben zu erwärmen, beginnt, wenn die Destillation schon im Gange und der grösste Theil des Chlors und Broms übergangen ist, mit dem Einleiten des Kohlendioxyds und fährt damit fort, bis auch ein wenig Wasser abdestillirt ist und die Lauge sich vollständig in Karbonat verwandelt hat, beziehungsweise bis sie kein Kohlendioxyd mehr absorbirt. Nun wird unter das Ableitungsrohr ein Becherglas gestellt, welches ein wenig Wasser enthält, das Absorptionsgefäss behutsam weggenommen und das Glas so an seine Stelle gehalten, dass das darin befindliche Wasser das Ende des Ableitungsrohres verschliesst. Wenn man nun nicht weiter erhitzt und den Kohlendioxydstrom einstellt, so steigt das Wasser in Folge der Abkühlung in das Rohr, woraus es durch abermaligen Kohlendioxydstrom wieder herausgedrückt wird; dadurch kann man das Rohr ausspülen. Ausserdem wird auch die äussere in die Flüssigkeit reichende Seite des Rohrs abgespült; das Spülwasser wird mit dem Inhalte des Absorptionsgefässes vereinigt, eingetrocknet und dann wie oben verfahren. In der im Kolben zurückgebliebenen und mit Kaliumjodid versetzten Lösung bestimmt man nunmehr das Jod. Natürlich muss die zu untersuchende Lösung, wenn sie Eisen, Arsen oder Antimon enthält, in der oben beschriebenen Weise davon befreit werden. — Wie aus dem mitgetheilten Belegmaterial hervorgeht, ist diese Bestimmungsmethode des Jods und Broms bei Bestimmung kleinerer Quantitäten dieser Halogene, besonders in Mineralwässern, sehr vortheilhaft. *C. A. Neufeld.*

H. Erdmann: Ueber Trinkwasserprüfung mittelst Amidonaphtol-K-säure. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 33—35. Vergl. auch Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1900, **33**, 210—215.

Man hat die salpetrige Säure als Stoffwechselprodukt zahlreicher, namentlich anaërober und pathogener Bakterien erkannt; nach des Verf. Erfahrungen handelt es sich bei Brunnen- und Grundwasser, welches als Trinkwasser Verwendung findet, um Nitritmengen, die bei sehr mässiger Verunreinigung mit thierischen Abgangsstoffen einer Millionstel-Normallösung entsprechen, während eine Hunderttausendstel-Normallösung bereits starke Mikrobenthätigkeit anzeigt. Auf geringere Gehalte als 0,01 g Nitritstickstoff im Kubikmeter braucht also keine Rücksicht genommen zu werden; bei Gehalten von 0,01 g bis hinauf zu 1 g im Kubikmeter ist aber eine wenigstens an-

nähernde quantitative Bestimmung unerlässlich um festzustellen, ob ein Wasser zu verwerthen ist, oder nur als weniger gut, als mehr oder minder verdächtig bezeichnet werden muss. Von praktischem Interesse ist daher die Bestimmung derjenigen Nitritmengen, welche als „Spuren" bezeichnet werden. Gelingt es, die salpetrige Säure des Wassers ganz quantitativ in einen farbenkräftigen Azokörper überzuführen, so muss die erzielte Farbenintensität für vorliegenden Zweck zur qualitativen und quantitativen Prüfung vollkommen genügen. Verf. ist nach zahlreichen Versuchen dazu gelangt, die 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure zu verwenden, welche aus der von ihm beschriebenen 1-3-5-Naphtalintrisulfosäure durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen mit Natronlauge gewonnen wird. Die Ausführung der Prüfung geschieht folgendermaassen:

50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 50 ccm einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (in sehr verdünnter Lösung vollzieht sich die Diazotirung nicht momentan) etwa 0,5 g 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure in fester Form (als saures Alkalisalz) zugegeben. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach Verlauf dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Kontrollfärbungen. Zu diesen bedient man sich einer Millionstel-Normalnitritlösung, einer Hunderttausendstel-Normalnitritlösung und einer Zehntausendstel-Normalnitritlösung. Zur kolorimetrischen Vergleichung kann auch eine Farbenskala auf Papier dienen. Bei genauen Bestimmungen sind diese Lösungen durch Verdünnen von Normalnatriumnitrit mit Wasser frisch zu bereiten, da sich in so dünnen Nitritlösungen bald Mikroorganismen ansiedeln, durch deren Thätigkeit der Gehalt an salpetriger Säure mit der Zeit abnimmt. Aus demselben Grunde findet man beim längeren Aufbewahren der inficirten Wässer eine Abnahme des Salpetrigsäuregehaltes. — Zum Schluss bespricht Verf. die zur Bestimmung des Nitritstickstoffes bei Gegenwart von Nitraten vorgeschlagenen Proben von Griess und Riegler, welche jedoch für den vorliegenden Zweck viel weniger geeignet sind, als das beschriebene Reagens. Proben von letzterem werden an Interessenten bereitwilligst und kostenfrei abgegeben, die Versendung dieser Gratisproben hat die Firma J. F. Schwarzlose Söhne (Berlin SW, Markgrafenstr. 29) übernommen. Verf. bittet, die mit dem Verfahren gemachten Erfahrungen ihm mitzutheilen; namentlich würden vergleichende bakteriologische und chemische Untersuchungen eines und desselben Wassers, dessen Gehalt an pathogenen Bakterien durch toxische Wirkung bewiesen ist, sehr erwünscht sein. *C. A. Neufeld.*

H. Mennicke: Zum Nachweis von salpetriger Säure in Wasser mit Amidonaphtol-K-säure nach H. Erdmann. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 235—236.

Verf. gelangt auf Grund vergleichender Versuche mit obigem Reagens und Zinkjodid- und Jodkaliumstärkelösung mit Anwendung auf Trink-, Ab- und destillirtes Wasser zu folgenden Resultaten:

1. Die Reaktion tritt bei Anwesenheit von Nitritstickstoff stets auf. 2. Die Farbreaktion lässt keine Missdeutung zu und tritt unter keinen anderen Verhältnissen, z. B. bei Gegenwart von Eisenchlorid, Salpetersäure und anderen Oxydationsmitteln allein, auf. Sind diese, z. B. Eisenchlorid, in grösserer Menge vorhanden, so tritt die Reaktion desungeachtet ein, die Nüance ist nur mehr weinroth. 3. Der Grad der Empfindlichkeit für ein scharfes Auge geht bis 1 : 300 000 000 (auf Natriumnitrit be-

zogen; also 1 g $NaNO_2$ in 300 000 000 ccm). 4. Die Reaktionen sind bei nur Spuren von salpetriger Säure am besten bei Tageslicht auszuführen. 5. Die Reaktion ist empfindlicher als die mit den übrigen gebräuchlichen Reagentien; sie trat ein, wo andere völlig im Stich liessen. So lag die Grenze für Jodkaliumstärkelösung bei 1:1 000 000, auf Natriumnitrit bezogen. 6. Es wird als angenehm befunden, dass der qualitative Nachweis direkt mit einer quantitativen Bestimmung vereinbar ist, indem man den Farbenton nach 1 Stunde mit Verdünnungen von Normal-Nitritlösungen vergleicht. 7. Der Höhepunkt der bordeauxrothen Färbung war bereits nach 1/2 Stunde erreicht. — Während Zinkjodid und Jodkaliumstärke in gewissen Fällen unzuverlässig sind, konnten störende Einflüsse, hauptsächlich oxydirende Verbindungen, bei Gegenwart von salpetriger Säure für deren Nachweis mit Erdmann's Reagens nicht konstatirt werden. Aus einer Anzahl von praktisch ausgeführten Beispielen weist Verf. nach, dass Erdmann's Reagens für den Nachweis von Nitrit ein positives, wenn auch schwaches, Resultat erzielte, wo z. B. Jodkaliumstärke vollständig versagte. Die Amidonaphtol-K-säure eignet sich wegen ihrer Eigenschaften speciell für Abwasseruntersuchungen. *C. A. Neufeld.*

G. Romijn: Bestimmung von salpetriger Säure. — Chem. Ztg. 1900, **24**, 145 bis 146.

Verf. theilt seine Erfahrungen mit dem von Erdmann (Vergl. die beiden vorstehenden Referate!) angegebenen Reagens mit. Er bezog dasselbe durch die Firma Schwarzlose Söhne und erhielt eine Flüssigkeit, welche eine Lösung von sulfanilsaurem Natrium in Salzsäure darstellte, und eine feste Substanz, die als Mischung von saurem 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosaurem Natrium mit Natriumsulfat angegeben wurde. Der erhaltene Farbstoff ist in Wasser viel leichter löslich, als derjenige, welcher bei der Reaktion von Griess erhalten wird, wenn auch letzterer löslich genug ist, um die kolorimetrische Bestimmung selbst im salzhaltigen und harten Meerwasser zu ermöglichen. Dagegen ist die Probe nach Griess nach des Verf.'s Erfahrungen viel empfindlicher, und ausserdem hat das neue Reagens in wässeriger Lösung eine deutliche blaue Fluorescenz. Zum Schluss wendet sich Verf. scharf gegen die von Erdmann in der Gebrauchsanweisung zu seiner „Trinkwasser-Prüfungsmethode Bagdad“ aufgestellte Behauptung, „dass die salpetrige Säure in keinem Wasser fehle, welches mit kleinen Mengen thierischen Stoffen verunreinigt ist und daher zum Nährboden von Bakterien wurde“.

In Entgegnung auf vorstehenden Artikel bezeichnet H. Mennicke (Chem. Ztg. 1900, **24**, 243) die Angaben Romijn's als übertrieben und als zu ungenügend, um eine so scharfe vernichtende Kritik über die Erdmann'schen Reagentien zu fällen. Die Fluorescenz sei weder deutlich, noch veilchenblau und beeinträchtige die dem neuen Reagens charakteristische Färbung in keiner Weise. Der für die Laien berechneten Gebrauchsanweisung zur Trinkwasserprüfungsmethode „Bagdad“ sei ein rein wissenschaftlicher Werth nicht zuzuschreiben.

Im Anschluss an diese Entgegnung hält Romijn seine Behauptungen aufrecht und hält es für sehr bedauerlich, dass man den Laien Mittel an die Hand giebt, um auf Grund des Ausfalles einer einzigen Reaktion ein Wasser zu beurtheilen. *C. A. Neufeld.*

L. Spiegel: Die Bedeutung des Nitritnachweises im Trinkwasser. — Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1900, **33**, 639—644.

Bei Prüfung des Erdmann'schen Reagenses fand Verf. die Empfindlichkeit de[s]selben etwas geringer als Kaliumjodid-Stärke und als das Lunge-Ilosvay'sche Re[agens]

gens, dagegen liefert dasselbe mit anderen Körpern weder eine ähnliche Reaktion, noch wird es durch solche beeinflusst. Verf. wendet sich dann gegen die in der Gebrauchsanweisung zu Erdmann's Wasserprüfungsmethode aufgestellte Behauptung, dass die Reaktion ausschlaggebend sei für die Beurtheilung von Trinkwasser; die Behauptung beruht auf unrichtigen Vorstellungen über die Bedeutung des Auftretens von Nitrit im Wasser. Wenn auch eine ganze Anzahl pathogener Bakterien unter geeigneten Umständen Nitrit produciren, so sind doch die auf solche Weise gebildeten Mengen vielfach so gering, dass ihre Entdeckung mittelst Erdmann's Verfahrens sehr zweifelhaft ist, lassen sich dieselben doch mit viel empfindlicheren Reagentien oft nicht einmal nachweisen. Es ist ferner durchaus verfehlt anzunehmen, dass vorwiegend pathogene Bakterienarten Nitrite bilden; diese Eigenschaft findet sich vielmehr unter den im Wasser, im Erdboden, selbst in der Luft vorkommenden saprophytischen Arten weit verbreitet. Vor Allem aber finden sich Quantitäten Nitrit, welche im Vergleich zu den durch pathogene Mikroorganismen erzeugten recht beträchtlich genannt werden müssen, in den meteorischen Niederschlägen, im Quell-, Fluss-, Teich-, Brunnen- und Drain-Wasser. Im Einklange damit steht der Gehalt, den Wasser z. B. im Laboratorium durch den Einfluss brennender Gasflammen u. dergl. annimmt. Lässt man gänzlich nitritfreies Wasser einige Tage in der Nähe eines brennenden Bunsenbrenners stehen, so erhält man eine Reaktion, welche nach Erdmann „einem höchst gefährlichen und gesundheitsschädlichen Wasser" entsprechen kann. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Verf., wenn das Wasser kurze Zeit mit Thierkohle geschüttelt wurde, eine Thatsache, die mit Rücksicht auf die vielfach in Haushaltungen zur Reinigung des Wassers im Gebrauche befindlichen Kohlefilter Beachtung verdient. Es kommt somit dem Nachweis von Nitrit weder im positiven noch im negativen Sinne die ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zu, welche Erdmann ihm beilegt. Seine ganze Methode scheint überhaupt für die Laien bestimmt zu sein. Will man diese aber zur Beurtheilung des Trinkwassers nach dem Nitritgehalt anleiten — was unter besonderen Umständen statthaft sein kann —, so empfiehlt sich jedenfalls ein Reagens, das eine sehr auffällige Reaktion erst bei einem wirklich verdächtigen Gehalt zeigt; die Reaktion darf natürlich durch andere Bestandtheile des Wassers nicht beeinflusst werden. Verf. schlägt als solches Guajakol oder Kreosot vor. Ersteres giebt in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure eine charakteristische Orangefärbung, letzteres eine mehr gelbliche. Verf. verwendet eine durch Schütteln von Guajakol mit Wasser und Filtriren hergestellte Lösung; das Gemisch derselben mit der zu prüfenden Nitritlösung wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Bei $^1/_{100000}$ Normalnitritlösung tritt die Färbung sofort sehr deutlich auf und bei $^1/_{1000000}$ Normallösung entwickelt sie sich innerhalb $^1/_2$—1 Stunde zu vollkommener Deutlichkeit. Oxydirende Agentien, wie Nitrate, Chlorate, Wasserstoffsuperoxyd, rufen keine Färbung hervor und beeinträchtigen die Reaktion nicht. Eisenoxydsalze sind bei den praktisch in Betracht kommenden Koncentrationen belanglos. — Zum Schluss betont Verf. noch, dass selbst gänzliche Abwesenheit von Nitriten die Unschädlichkeit eines Wassers nicht garantirt. *C. A. Neufeld.*

Christomanos: Ueber Wasseruntersuchung. Vortrag auf dem vierten internationalen Kongresse für angewandte Chemie Paris 1900. — Revue générale des sciences pures et appliquées vom 28. Juli 1900. S. 10.

Die chemische Untersuchung des Wassers kann durch den Nachweis von salpetriger Säure oder Ammoniak darüber Auskunft geben, wie weit es zu Genuss-

zwecken dienlich ist, ebenso kann sie Aufschluss über die Nothwendigkeit einer mikrobiologischen Untersuchung geben. Lepierre ist in der Diskussion der Ansicht, dass jedes Wasser mit mehr als 2—3 mg Kaliumnitrat im Liter als verdächtig anzusehen ist. *C. Mai.*

H. Causse: Ueber den Nachweis, die Bestimmung und die Veränderungen des Cystins in den verdorbenen Wässern. — Compt. rend. 1900, **130**, 785 bis 78; Chem. Centrbl. 1900, I, 877.

Das zum Nachweis des Cystins verwendete Reagens wird in folgender Weise dargestellt: Eine Lösung von 50 g p-amidobenzolsulfonsaurem Natrium in 1 l Wasser wird entfärbt, filtrirt und mit 1 l einer gesättigten Quecksilberchloridlösung versetzt, der Niederschlag gewaschen und mit $^{1}/_{2}$ l einer gesättigten Kochsalzlösung übergossen, in welcher Lösung sich der Niederschlag in 2 Tagen auflöst. Die so bereitete, bei Abschluss organischer Substanzen monatelang haltbare Flüssigkeit wird mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in 1 l Wasser diazotirt. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 5 ccm der Quecksilberchloridlösung, 2 ccm Kaliumnitratlösung und 15 Tropfen Normal-Salzsäure versetzt, geschüttelt und im Dunkeln aufbewahrt. Bei Gegenwart von Cystin entwickelt sich die orangegelbe Färbung, welche nach 6 Stunden ihr Maximum erreicht hat. Nach Zusatz von 25 ccm einer gesättigten Schwefligsäure-Lösung vergleicht man nach 2 Stunden die Farbe der Lösung zur Bestimmung des Cystins mit der Farbe, welche ein Wasser von bestimmtem Cystingehalte bei der Einwirkung des Reagenses zeigt.

In allen Brunnen der Häuser der betreffenden Stadttheile Lyons, in welchen Typhusfieber aufgetreten war, wurde Cystin nachgewiesen, und zwar scheint der Gehalt an Cystin mit der Schwere der Erkrankung in Beziehung zu stehen. Der Gehalt des Wassers an Cystin wechselt mit der Jahreszeit. Im September und Oktober wird das Maximum erreicht, allmählich findet dann bis Februar und März eine Verminderung statt. Vergl. auch das Referat auf S. 862. *C. A. Neufeld.*

Francesco Abba: Ueber die Nothwendigkeit, die Technik der bakteriologischen Wasseruntersuchung gleichförmiger zu gestalten. — Zeitschr. Hyg. 1900, **33**, 372—386.

Die Vorschläge des Verf. bezwecken, eine Vereinfachung und mehr noch eine Gleichförmigkeit in der Technik der bakteriologischen Wasseruntersuchung zu erzielen, damit die Resultate aller Laboratorien die grösste Zuverlässigkeit erlangen und stets mit einander vergleichbar sind. — Auf Grund zahlreicher Versuche schlägt Verf. eine Gelatine von folgender Zusammensetzung als einfachste vor: 6 g koncentrirte Bouillon aus Liebig's Fleischextrakt, 150 g Fischleim (Gelatine), 1000 g destillirtes Wasser. Zusatz von Kochsalz, Pepton oder sonstigen Ingredienzien ist nicht nothwendig. Man kocht die Mischung $^{1}/_{2}$ Stunde lang in einem Koch'schen Topfe, alkalisirt, filtrirt und sterilisirt wie gewöhnlich. Diese Gelatine lässt auf ihrer Oberfläche die kleinsten Kolonien erkennen, lässt sich schneller herstellen und ist viel billiger als die Koch'sche. Zur Neutralisirung lässt man auf eine weisse Porzellanplatte einen Tropfen einer 3%-igen alkoholischen Phenolphtaleïnlösung und gleich nachher auf diesen Tropfen einen Tropfen Gelatine fallen; bleibt dieser ungefärbt, so setzt man der Gelatinemasse etwas von einer gesättigten Natriumkarbonatlösung zu, schüttelt sie und wiederholt die Probe, bis man eine ganz leichte Rosafärbung erhält. Alsdann misst man die zu alkalisirende Gelatinemenge (die eine Temperatur von etwa 30° C. haben muss) ab und setzt

derselben 0,5 g festes Natriumkarbonat für jedes Liter zu, lässt noch 15 Minuten lang im Koch'schen Topfe kochen u. s. w. Aus beigegebenen Tabellen geht hervor, dass in der Zahl der Kolonien kein bemerkenswerther Unterschied zwischen dieser und der Koch'schen Gelatine ist, während auf der Agar-Gelatine von Hesse und Niedner eine um $^2/_3$ geringere Anzahl Kolonien wächst. Um möglichst immer unter denselben Verhältnissen zu arbeiten, bereite man die Gelatine höchstens 2 oder 3 mal im Jahre; sorgfältig sterilisirt, vor Verdunstung geschützt und geeignet aufbewahrt, behält die Gelatine über ein Jahr lang ihre Nährkraft. — Als Züchtungsmethode empfiehlt sich die Koch'sche mit Anwendnng von Petri-Schälchen grösseren Modelles und mit der Fischer'schen Abänderung. — Der Zusatz von 15 % Fischleim zur Gelatine ist unveränderlich für jede Jahreszeit; dagegen setze man die Kulturen einer fast konstanten Temperatur aus. Zu diesem Zwecke hat Verf. einen Brutschrank konstruirt, welcher 32 Petri-Schälchen fasst und in welchem durch cirkulirendes Wasser eine Temperatur von 18—19° C. erhalten wird. — Verf. empfiehlt die Inkubation der Kulturen möglichst lange fortzusetzen, wenn thunlich bis zum 15. Tage, und falls die Zählung der Kolonien vor genanntem Termin vorgenommen werden muss, zu den wirklich konstatirten Zahlen einen Allen bekannten und von Allen angewendeten entsprechenden Procentsatz hinzuzufügen. — Die bakteriologische Untersuchung ist stets in einem (wenn auch improvisirten) Laboratorium vorzunehmen, nie am Orte der Probeentnahme. Die Wasserproben sind zum Transporte vom Orte der Entnahme stets in schmelzendem Eise aufzubewahren; zu diesem Zwecke hat Verf. ein sehr zweckmässiges, auch auf dem Rücken tragbares Kästchen konstruirt, in welchem 6 Wasserproben zu je 200 ccm transportirt werden können. — In den Berichten über bakteriologische Wasseruntersuchungen wäre, zur Erzielung einer gleichförmigen und Allen verständlichen Ausdrucksweise, stets die, konstatirte oder ausgerechnete, definitive Zahl der in 1 ccm Wasser angetroffenen Bakterien anzugeben. Die Untersuchung von Wässern von unbekannter Herkunft oder von denen die Proben nicht durch eine Vertrauensperson entnommen wurden, ist abzulehnen, oder zum wenigsten ist aus den erhaltenen bakteriologischen Daten allein kein Schluss bezüglich der Trinkbarkeit oder Nicht-Trinkbarkeit eines Wassers zu ziehen.

Der Kongress der italienischen Hygieniker in Como, dem die Abba'schen Vorschläge unterbreitet waren, stimmte dafür, „dass die Bakteriologen sich über die Technik der bakteriologischen Trinkwassseruntersuchung und die den erhaltenen Resultaten zu gebende Deutung einigen mögen, damit die Resultate mit einander vergleichbar seien". *C. A. Neufeld.*

E. Levy und **Hayo Bruns:** Zur Hygiene des Wassers. — Arch. Hyg. 1900, **36**, 178—202.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine bereits bestehende Wasseranlage den Anforderungen entspricht, welche man heutzutage an eine rationelle Wasserversorgung stellt, oder zur Entscheidung, ob eine epidemisch auftretende Krankheit auf den Genuss eines bestimmten Wassers zurückzuführen ist, reicht die Lokalinspektion allein ebensowenig aus, wie die chemische oder bakteriologische Untersuchung. In einer Reihe von Beispielen legen Verff. ihre im Laufe von 10 Jahren gewonnenen Erfahrungen über die hygienische Beurtheilung des Wassers nieder und warnen besonders vor Ueberschätzung der lange vernachlässigten, in letzter Zeit aber von manchen Forschern über Gebühr in den Vordergrund gedrängten Okularinspektion. Einen An-

haltspunkt erblicken die Verff. in der Pathogenität gewisser in einem Wasser vorkommender Bakterien, namentlich der Coli-Arten. Sie führen den Pathogenitätsnachweis folgendermaassen: 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 1 % Pepton und Kochsalz versetzt und als Anreicherungskulturen 48 Stunden im Brutofen bei 37° gehalten. Nach Ablauf dieser Frist erhalten Meerschweinchen intraperitoneal 1—2 ccm, Mäuse subcutan 0,2—0,5, Kaninchen intravenös 2—3 ccm. So geprüft liess hygienisch tadelloses Wasser nach den bisherigen Erfahrungen der Verff. die Thiere immer am Leben. Gingen Thiere ein, so vermochten Verff. bei der Autopsie immer virulentes B. coli, oft mit anderen konkomitirenden Bakterien gemischt, oder in selteneren Fällen hochgradig virulente Proteusspecies herauszuzüchten. Diese Pathogenitätsprüfung ist indessen, namentlich wenn dieselbe negativ ausfällt, kein untrügliches Verfahren für die hygienische Wasserbeurtheilung. Verff. sagen nur, dass zahlreichen und zwar immer tadellosen Wässern im Thierexperiment eine schädliche Wirkung abgeht, dass also die pathogenen Bakterien, auch die von der Coli-Gruppe, und wohl auch von der Proteus-Gruppe, zu den regelmässigen Wasserbewohnern nicht zu zählen sind. Treffen wir sie in einem Wasser, so dürfen wir mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dass sie vor nicht allzulanger Zeit von aussen in das Wasser hineingelangt sind, dass es sich in der Mehrzahl der Fälle um verunreinigtes Wasser handelt. In diesem Sinne aufgefasst leistet die Pathogenitätsprüfung entschieden werthvolle Dienste; sie soll sich als ergänzend zur Okularinspektion und zur chemischen Untersuchung hinzugesellen und einen weiteren Anhaltspunkt für die hygienische Beurtheilung des Wassers abgeben. *C. A. Neufeld.*

P. Carles: Das Wasser der Seeen für die Wasserversorgung. — Rép. de Pharm. 1900, [3], **12**, 103—108.

In Frankreich spielt das Wasser der Binnenseeen eine grosse Rolle bei der Wasserversorgung der Städte. Ein Theil der Seeen liegt in den Gebirgen — den Pyrenäen, Alpen und Vogesen — ein anderer in den grossen Ebenen — besonders den Landes der Gascogne. Die Gebirgsseeen bestehen aus Gletscherwasser, welches auf seinem Laufe Granit und ähnliches undurchlässiges und schwer lösliches Gestein passirt. Die Seeen der Landes liegen in sandigem, eisenhaltigem Gelände. Das Wasser beider Arten von Seeen ist arm an mineralischen Stoffen, namentlich an Sulfaten und Karbonaten der alkalischen Erden. Aus diesem Grunde, und wegen des Auftretens freier Kohlensäure und Salpetersäure besitzen diese Wässer in hohem Grade die Eigenschaft, Bleiröhren anzugreifen. Hierauf ist bei der Verwendung als Trinkwasser Rücksicht zu nehmen (Behandlung mit Thierkohle; Filtriren). Was die Verunreinigungen anbelangt, die durch die Nähe bewohnter Stätten und Ansiedelungen unvermeidlich in die Seeen hineingelangen müssen, so spielt die Selbstreinigung hier eine grosse Rolle. In den Gebirgsseeen wird das Wachsthum schädlicher Mikroorganismen durch die tiefe Temperatur verhindert, während andrerseits das Licht und die Luft ihre baktericide Wirkung ausüben. In den Seeen der Landes sind die Eisenverbindungen des Bodens und die Algen neben Licht und Luft die Hauptfaktoren der Selbstreinigung. *C. A. Neufeld.*

Intze: Ueber Thalsperrenwasser als Trinkwasser. — Centrbl. allg. Gesundh. 1900, **19**, 1—14 und 47—53.

Bei der wachsenden Zunahme des Wasserverbrauches ist die Frage einer Versorgung mit gutem und reichlichem Wasser für viele Städte eine sehr brennende.

Dies war namentlich in mehreren rheinischen Städten der Fall, wo die mit Lette überlagerten Felsen undurchlässig sind und kein natürliches Grundwasserreservoir sich bilden kann. Man muss dann die Zuflucht zu sichtbarem Wasser nehmen und durch Errichtung von Thalsperren künstliche Becken bilden. Je mehr sich aber die Grösse eines solchen der gesammten Wassermenge, die überhaupt aus dem Gebiet herausgeholt werden kann, nähert, um so schwieriger wird die Frage der Erhaltung einer guten Beschaffenheit des Wassers. Verf. theilt auf Grund seiner Erfahrungen an den Anlagen in Remscheid, Lennep, Ronsdorf u. a. Mittel zur Reinhaltung des Wassers mit. Zu Zeiten, wo die Zuflüsse und Quellen oberhalb des Sammelbeckens (welche schon in geschlossene Rohrleitungen abgefangen sind) nicht mehr ausreichen um den Bedarf zu decken, entnimmt man dem Sammelbecken selbst Wasser; dieses wird durch einen besonderen Springbrunnen mit der Luft in Berührung gebracht, fliesst in einen flachen Teich und gewinnt dadurch an Aussehen und Eigenschaften. Dann sinkt es durch den flachen Teich und durch Berieselung von Wiesenflächen in Filterschlitze und kommt durch diese wieder in dem Brunnen zum Vorschein. Eine weitere Einrichtung zur Reinhaltung des Wassers ist in einer Filteranlage in der Nähe der Pumpstation zu bieten; man nimmt gewöhnlich Sandfilter. Um schnell und möglichst dauernd vorzügliches Wasser im Sammelbecken zu haben, ist es wünschenswerth, vor Füllung des Beckens alle Pflanzentheile etc. zu beseitigen. Beim Vergleich der vom Verf. mitgetheilten Analysen mit denjenigen, die man bei Brunnenwasser erzielt hat, ergiebt sich, dass man bei Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln wohl berechtigt ist, grossse Wassermassen aus dem Gebirge durch Anlage von Sammelbecken zur Wasserversorgung von Ortschaften zu benutzen. —

In der sich an diesen Vortrag anschliessenden Diskussion wirft Kruse die Frage auf, ob überhaupt grössere Mengen Bakterien im Thalsperrenwasser vorhanden sein können und wie häufig das vorkommt. Intze entgegnet, dass die seit 8 Jahren in Remscheid regelmässig allmonatlich ausgeführten chemischen und bakteriologischen Untersuchungen, und besonders auch diejenigen der kritischen Zeit im Sommer ergeben haben, dass das Wasser vom Brunnenwasser fast nicht zu unterscheiden, theilweise sogar viel reiner war. *C. A. Neufeld.*

H. Kruse: Typhusepidemien und Trinkwasser. — Centrbl. allg. Gesundh. 1900, **19**, 34—46.

Verf. beschreibt zwei Fälle von Typhusepidemien, die auf Trinkwasserverseuchung zurückzuführen waren. Der eine derselben bestätigt aufs Neue, dass man der Filtrationskraft des Bodens nicht allzuviel zutrauen darf. Im zweiten Falle lag der ursächliche Zusammenhang der Epidemie mit der Verseuchung eines Quellwassers durch unterirdischen Zufluss von Schmutzwasser aus einem Hause, in welchem kurz vorher ein Typhusfall vorgekommen war, klar zu Tage. Jedoch waren hier alle Versuche, den Typhusbacillus nachzuweisen, umsonst, weil dieselben — wie gewöhnlich — zu spät angestellt wurden: seitdem die Bacillen vermuthlich in die Quelle gelangten, waren schon etwa 6—8 Wochen verflossen, das Wasser war nicht mehr infektiös. Das Einzige, was sich bei der bakteriologischen Prüfung fand, waren u. A. Keime aus der Gruppe des Bact. coli, welches sich bekanntlich auch in Wässern findet, die nie mit Fäkalien verunreinigt worden sind. Zur Vorsicht wurde sodann das Wasser mittelst eines Berkefeld-Filtertopfes (15 Kieselguhr-Kerzen) filtrirt. Das filtrirte Wasser war nur kurze Zeit wirklich keimfrei, weil Wasserbakterien bald das Filter durchwuchsen.

Trotzdem hält Verf. den Filtereffekt auch im Ernstfalle, d. h. beim Vorhandensein von Typhusbacillen für genügend, weil auch die Kolibakterien stets im Filtrate fehlten, während sie im unfiltrirten Wasser nachweisbar blieben. *C. A. Neufeld.*

H. Kruse: Ueber die Einwirkung der Flüsse auf Grundwasserversorgungen und deren hygienische Folgen. — Centrbl. allg. Gesundh. 1900, **19**, 113—149.

Unter normalen Bedingungen, d. h. bei den gewöhnlichen Wasserständen tritt eine Schädigung der Grundwasserwerke durch die Flüsse nicht ein. Auch bei Werken, die neben echtem Grundwasser mehr oder weniger grosse Mengen „natürlich filtrirten“ Flusswassers pumpen, wird, wie langjährige Erfahrung gelehrt hat, das aus dem Flussbett in den Untergrund eintretende Wasser durch den Einfluss des Bodens seiner gefährlichen Eigenschaften, d. h. seiner Bakterien beraubt. Bei plötzlichem Steigen der Flüsse und bei Hochwasser kann indessen eine Verschlechterung der Wasserbeschaffenheit mehr oder weniger leicht erfolgen, einerseits durch direktes Eindringen von Flusswasser, andererseits weil die Filtration des Flusswassers in stürmischer Weise und in einem mit Luft gefüllten, also durchlässigen Boden vor sich geht. Hierfür giebt Verf. zahlreiche Belege und schlägt Maassregeln zur Abhülfe des durch Hochwasser hervorgerufenen Schadens vor. Demnach sind die Fassungen so tief wie möglich, die Brunnen nur im Boden durchlässig anzulegen, die Entnahmestellen über ein möglichst grosses Terrain zu vertheilen und nicht zu nahe an die Flussufer heranzugehen. Ferner sind solche Plätze die geeignetsten, wo der Wasserspiegel des Flusses die geringsten Schwankungen erfährt, also z. B. die Nachbarschaft eines Wehres. Für schon bestehende Werke empfiehlt sich ein vorsichtiger Betrieb in Hochwasserperioden; die am meisten gefährdeten Theile der Anlage müssen ganz ausgeschaltet werden. Wo kein Wehr besteht, wird es oft angängig sein, ein solches in den Fluss einzubauen und dadurch den Wasserstand im Fluss zu erhöhen und stabiler zu machen. — In Beantwortung der Frage, ob die durch Hochwasser in manchen Grundwasserversorgungen (z. B. im Ruhrthale u. A.) hervorgerufenen Keimvermehrungen die Ursache von Typhusepidemien gewesen seien, gelangt Verf. auf Grund verschiedener Erwägungen zu dem Ergebnisse, dass die Wasserversorgungen an der höheren Sterblichkeit von früher keinen Antheil gehabt haben können, vielmehr einen günstigen Einfluss auf die Eindämmung des Typhus ausgeübt haben müssen. Daneben haben selbstverständlich noch andere günstige Umstände mitgewirkt. Da nun die — bisherigen — Erfahrungen für die Gefahr der Typhusverbreitung durch die Grundwasserversorgungen bei Hochwasser keinen klaren Beweis gebracht haben, darf man vorläufig die Frage, ob eine Einleitung von Kanalwässern in die Flüsse gestattet ist, nicht von diesem Gesichtspunkt aus verneinen. Unendlich viel wichtiger als die Reinhaltung der Flüsse scheint die Untersuchung und Ueberwachung der in den Flussthälern liegenden Wasserwerke darauf hin, dass nicht Anlagen dauernd oder zeitweilig in Betrieb genommen werden, welche den Filtrationsvorgang im Boden ausschalten und beeinträchtigen. Dazu gehören: 1. Filterrohrstränge und Brunnen, die zu nahe neben oder unter dem Flussbett angelegt sind. 2. Gräben, die in offener Verbindung mit dem Fluss parallel oder senkrecht zu den Filtergalerien und Brunnen eines Werkes angelegt werden, um den Grundwasserstrom künstlich zu verstärken. 3. Berieselung von Flächen, deren Untergrund zur Wasserversorgung dient. 4. Unmittelbare Einleitung von Oberflächenwasser in die Saugbassins der Wasserwerkspumpen. — Nach einer weiteren Besprechung der

Schädigungen, die ausser dem Typhus der öffentlichen Gesundheit durch die Verschlechterung des Leitungswassers bei Hochwasser erwachsen können, kommt Verf. zu dem Schlusse, dass auch Grundwasserversorgungen Zufällen ausgesetzt sein können, in gewisser Beziehung ähnlich denen, die wir schon länger bei Wasserwerken mit Sandfiltration kennen. Nur muss man sich hier bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der örtlichen Verhältnisse noch mehr wie sonst vor einer schematischen Beurtheilung hüten. Erst die sorgfältigste Prüfung des Einzelfalles gestattet festzustellen, ob überhaupt im Gefolge von Hochwässern das Wasser einer Grundwasserleitung verschlechtert wird, in welchem Umfange das geschieht, und welche hygienische Bedeutung die Wasserverschlechterung hat. *C. A. Neufeld.*

George A. Soper: Reinigung des Trinkwassers durch Ozon. — Gesundheits-Ing. 1900, **23**, 21—25.

Verf. giebt eine Beschreibung der Versuche von Tindal zur Reinigung des Trinkwassers durch Ozon, dessen System in Belgien und Frankreich bereits Anwendung findet. Zur Darstellung des Ozons dient die sogenannte funkenlose oder geräuschlose Entladung von hochgespannten elektrischen Strömen. Bezüglich der technischen Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. — Die Versuche ergeben die Thatsache, dass Trinkwasser durch Ozon sterilisirt werden kann. Die Wirkung des Ozons auf das Wasser ist eine chemische, sie ist also anderen Reinigungsmethoden mit mechanischer oder biologischer Wirkungsweise unähnlich. Durch Einwirkung des chemisch aktiven Sauerstoffs auf die oxydirbaren Unreinigkeiten im Wasser erfahren diese eine Umformung in mehr stabile Verbindungen. Hingegen werden durch Ozon keine schwimmende oder schwebende Verunreinigungen entfernt oder zerstört, ausgenommen die Bakterien. In dieser Beziehung unterscheidet sich die Ozonisirung wesentlich von der Ablagerung und der Filtration. Folglich muss durch Ozon sterilisirbares Wasser frei von organischen Bestandtheilen sein. Besonders eignet sich hierzu also klares, gefärbtes oder faulriechendes Oberflächen- und Grundwasser und das Filtrat von ungenügend arbeitenden Filtern. Ozonisirung hat demnach den Zweck, die Bakterien im Wasser zu tödten und unangenehme Farbe oder schlechten Geruch organischen Ursprungs zu zerstören. Indem sie mit der Möglichkeit einer Unwissenheit oder Sorglosigkeit der Filteraufseher rechnet, verschiebt die Ozonisirung die Verantwortlichkeit in die Hände der Elektriker und Maschineningenieure, deren Vertrautheit mit den erforderlichen Apparaten diese ermächtigt, die mechanischen Details des Processes zu handhaben und zu leiten. Die geeignete Ozonmenge wird an der Gegenwart oder Abwesenheit des specifischen Ozongeruches erkannt. In den meisten Fällen ist bei Ozonisirung vorherige Filtration unvermeidlich. Von besonderer Wichtigkeit ist die Vollkommenheit, mit welcher Ozon unangenehme Gerüche des Wassers zerstört. Es erscheint sicher, dass Wässer, in welchen Fasern, Häute, Algen u. s. w. einen fischigen, scharfen, aromatischen oder widerlichen Geruch oder Geschmack verursachen, nach Beseitigung jener Organismen durch Filtration, mittelst der Ozonisirung zu ihrer früheren Brauchbarkeit zurückgeführt werden. *C. A. Neufeld.*

F. Malméjac: Reinigung der Wässer durch die Halogene. — Journ. Pharm. Chim. 1900, [6], **11**, 364—368.

Der Verf. hat in Bestätigung der Arbeiten anderer Forscher gefunden, dass die Halogene in sehr verdünnter Lösung (0,0001 g auf 1 Liter Schmutzwasser) stark auf die Bakterien einwirken, deren Zahl und Lebensfähigkeit sie ausserordentlich herabsetzen.

Dagegen war die Verminderung der organischen Substanz und des Albuminoidstickstoffs nur eine geringe, so dass von einer Reinigung der Wässer nicht die Rede sein kann. *A. Hebebrand.*

Berger: Die Sterilisation von Trinkwasser mit Chlorperoxyd. Vortrag auf dem vierten internationalen Kongresse für angewandte Chemie Paris 1900. — Revue générale des sciences pures et appliquées vom 26. Juli 1900, S. 9.

Berger hat festgestellt, dass 1 mg Chlorperoxyd genügt, um 1 l Wasser keimfrei zu machen. Die Zusammensetzung des Wassers erfährt dabei keine nennenswerthe Veränderung, indem nur eine kaum wahrnehmbare Vermehrung der Chloride stattfindet. Dagegen tritt eine Verminderung der organischen Substanz ein. *C. Mai.*

J. Henry: Sterilisation des Wassers durch das Lapeyrère-Filter. Revue d'Hygiène 1900, **22**, 233; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 123.

Das Verfahren beruht auf einer Kombination von Sterilisation und Filtration. Zur Sterilisation dient „Aluminiumkalkpermanganatpulver", bestehend aus 3 Theilen Kaliumpermanganat, 10 Theilen getrocknetem und pulverisirtem Natriumalaun, 9 Theilen ebenso behandeltem Natriumkarbonat und 3 Theilen gelöschtem Kalk. 25 g oder höchstens 50 g dieses Pulvers genügen zur sicheren Sterilisation von 100 l Wasser, welches dadurch dauernd roth gefärbt werden muss. Zur Entfernung der ursprünglich vorhandenen wie der bei der Oxydation entstandenen Trübung und gleichzeitig des Permanganatüberschusses dient ein reducirendes Filter, dessen Material Torffaser oder langhaariges Wollgewebe bildet. Das Verfahren soll eine absolut einwandfreie Wasserversorgung gewährleisten. Die Filter werden in allen Grössen vom Taschenapparat bis zu den für den Bedarf von Schulen und ähnlichen Anstalten erforderlichen angefertigt. *C. A. Neufeld.*

Gärtner: Amerikanische Versuche über Sandfiltration. — Journ. Gasbel. u. Wasservers. 1900, **43**, 42—46.

Die Stadt Cincinnati wird mit Ohio-Wasser versorgt, welches zu Zeiten des häufig eintretenden Hochwassers enorme Mengen suspendirter Substanzen — bis 2,0 g pro Liter — führt; dieselben bestehen hauptsächlich aus Thontheilchen. Zur Klärung des Wassers wurden Versuche mit verschiedenen Filtrations-Systemen angestellt. Die Kläreinrichtung wurde so getroffen, dass das Wasser zunächst ca. 3 Tage in 3 Stahlcylindern stand. Von dort gelangte es in eine Anzahl Filterbottiche aus Holz, auf deren Boden eine Kiesschicht von etwa 4,6 Zoll Höhe und über derselben eine Sandschicht von 1,3 bis 5 Fuss Stärke sich befand. Die Filter sind mit Sand von verschiedenen Korngrössen gefüllt. Diese Filtration nach sog. englischem System erwies sich für das Ohiowasser als mangelhaft wegen der Abwesenheit von organischen Stoffen, welche die einzelnen Sandkörner mit einer gelatinösen Hülle umgeben. Auch fehlt das Material zur Bildung der filtrirenden Schmutzdecke, welcher bei unseren meisten Filtern der Haupteffekt zuzuschreiben ist; infolgedessen drangen die Thontheilchen tief in die Filter hinein. Bei dieser Filtration war von grösstem Einfluss der Zustand des sedimentirten Rohwassers; das Filtrat war „blank", wenn in jenem nicht mehr als 10 Theile Thon auf 1 Mill. Theile Wasser waren (10 mg im Liter), schon bei 20 mg im Liter war das Filtrat leicht trübe, bei 150 mg im Liter zeigte das Rohwasser einen bräunlichen Ton. Im Allgemeinen wurden gegen 90 % des Thons entfernt. Die Filter wirkten auch in geringem Maasse auf die Entfernung der organischen Substanz; feiner Sand, dicke Schicht und langsames Filtriren hatte die besten Erfolge; doch sei diese Su-

stanz von keinem wesentlichen hygienischen Interesse, eine Auffassung, der man nur beitreten kann. Die Einwirkung auf Bakterien war eine gute. Die geeignetste Filtergeschwindigkeit ist 156 mm pro Stunde. — Da jedoch der Ohio vielfach Trübungen führt, die durch die erwähnten Filter nicht genügend entfernt werden konnten, so wurde ein anderes, das sog. „modificirte englische“ System in Anwendung gebracht, d. h. es wurde zu den Zeiten, wo das Wasser stark trüb war, ein koagulirendes Mittel, Aluminiumsulfat, zugesetzt. In Gegenwart von Karbonaten, die in genügender Menge vorhanden waren, eventuell auch durch Zusatz von Soda leicht vermehrt werden können, geht die Schwefelsäure an das Calcium und Magnesium, die Kohlensäure entweicht und es entsteht das weisse grobflockige gelatinirende Aluminiumhydrat. Aus der grossen Reihe der Versuche folgt, das der Zusatz von Aluminium zu dem stagnirenden Wasser einen grossen Effekt hatte, so dass nun durch die Filter geklärt werden konnte. Bis zu 400 mg im Liter liess sich durch einfaches Absitzenlassen die Menge der Schwebestoffe herunterbringen. Die durch den Zusatz bewirkte Steigerung der schwefelsauren Verbindungen war minimal und vom gesundheitlichen und technischen Standpunkt völlig belanglos. Die Zahl der Bakterien wurde durch diesen Process bis zu 99 % vermindert. Die Menge der suspendirten Substanzen sank auf 7 bis 1 mg pro 1 Mill. Theile herab. — Weitere sehr ausgedehnte Versuche wurden dann mit der sog. „amerikanischen Methode“ gemacht: Durch Stehen vorgeklärtes Wasser wurde in Tanks gegeben, in welchen durch Scheidewände das Wasser sich zwangsläufig bewegte. Dem Wasser wurde, ohne Rücksicht auf seine Klarheit, Aluminiumsulfat zugesetzt, und dasselbe dann nach 6 stündigem Zusammensein mit diesem Koagulationsmittel auf die Filter gegeben. Letztere bestanden aus Sand von geringer und mittlerer Korngrösse und waren mit entsprechender Wasch- und Rührvorrichtung verbunden. Als Maassstab für die Wirksamkeit der Reinigung nach diesem System diente allein die Einwirkung auf die Bakterien, weil sich herausstellte, dass die Klarheit, d. h. die Einwirkung auf die suspendirten Substanzen, nur auf das Verschwinden der gelösten organischen Substanz mit der Wirkung auf die Bakterien stieg und fiel, ein Verhältniss, welches bei den englischen Methoden nicht so ausgeprägt war; es schien, als ob die Koagula bei der amerikanischen Methode die feineren Thontheilchen besser einschliessen. Die Filtration durch die amerikanischen Filter ist 30—40 mal so rasch als durch die gewöhnlichen Sandfilter und ist billiger und leichter zu handhaben. — Im Anschluss an diese Versuche errichtete die Ohio Sanitary Engineering Company eine Versuchsanlage nach ihrem System. Dasselbe besteht in Zusatz von gesättigtem Kalkwasser zum Flusswasser, dem Niedergehen des grössten Theiles der suspendirten Massen durch Aufwärtssteigen durch einen Tank hindurch, welcher die für 12 Stunden erforderliche Wassermenge fassen kann, der Filtration des aufgestiegenen Wassers durch ein Sandfilter mit Rühr- und Waschapparat und abermaliger Filtration durch ein Filter, bestehend aus Sand und Polarite u. s. w. wie beim Sandfilter. Dem zu reinigenden Rohwasser, dem nach dem Passiren des Niederschlagtanks kommenden und in das Polaritefilter übertretenden Wasser, wird Kohlensäure zugefügt. Das Verfahren wirkt sehr gut. Die Wirkung des Kalks auf die Bakterien, von denen 99 % entfernt wurden, beruht nicht auf seiner desinfektorischen, sondern auf seiner koagulirenden Kraft. Durch den Kalkzusatz wurden die Kohlensäure und die Bikarbonate des Kalks und der Magnesia aus dem Wasser entfernt.

Jedenfalls zeigen die sämmtlichen Versuche, dass man sich in Amerika nicht vor der Anwendung von Chemikalien zur Wasserverbesserung im Grossen scheut,

während man in Deutschland hiergegen noch eine starke Abneigung hat. Letztere ist nicht gerechtfertigt; denn wir erreichen durch Zusatz von Chemikalien auf demselben Wege in kurzer Zeit das, was die Natur in gleicher Weise, aber in längeren Zeiträumen bewirkt. *C. A. Neufeld.*

G. P. Moore: Algen als Ursache der Verunreinigung von Trinkwasser. — Amer. Journ. Pharm. 1900, **72**, 25—36.

Die Nothwendigkeit der biologischen Untersuchung neben der chemischen bei Wasserverunreinigungen wird immer deutlicher erkannt. Neben den Bakterien sind es Algen, welche in vielen Fällen ein Wasser ganz unbrauchbar machen. Aber nicht die in dichten Vegetationen wachsenden, durch Grösse und Wachsthum ausgezeichneten Algenarten hat Verf. im Auge —, denn diese rufen nur mechanische Störungen hervor, während sie andrerseits durch Assimilation vieler im Wasser gelöster Verunreinigungen wohlthätig wirken — seine Untersuchungen erstrecken sich auf die mikroskopischen Formen. Die hauptsächlichsten von ihm beschriebenen Arten seien nachstehend aufgeführt. Schizophyceen: Sie sind in Wachsthum und Fortpflanzung den Bakterien sehr ähnlich und bilden gelatinöse Massen von meist blaugrüner, oft aber auch von olivengrüner, gelber und brauner Farbe. Das rothe Trichodesmium erythraeum, welches dem Rothen Meere seinen Namen verleiht, gehört hierher. Die Struktur ist sehr einfach. Viele Arten bestehen aus einer einzelnen Zelle, welche sich durch Theilung vermehrt. Andere bestehen aus Reihen von Zellen, welche durch eine gelatinöse Masse zusammengehalten werden. Neben der einfachen Theilung bilden einzelne Arten der Schizophyceen dickwandige Sporen; dies ist der Grund, weshalb solche nach einigem Bestehen in einem Wasser auf einmal verschwinden, um plötzlich nach mehreren Jahren wieder aufzutreten. Diese Algen bilden sich in seichten, stagnirenden Wässern von relativ hoher Temperatur. Sie verleihen dem Wasser unangenehmen Geschmack und Geruch, welche von der Zersetzung höherer organischer Schwefel- und Phosphorverbindungen herrühren. Die Schizophyceen zerfallen in zwei Gruppen, Kokkogoneen und Hormogoneen, von denen erstere einzellig, letztere vielzellig sind. Zu den Hormogoneen gehört u. A. auch Nostoc. — Diatomaceen: Sie enthalten viel Kieselsäure und vermehren sich durch Theilung in eigenthümlicher Weise, indem das neue Individuum in seinem engeren Theile schachtelartig vom älteren umschlossen ist. Nur wenige Arten bewirken Verunreinigungen des Wassers, diese kommen aber häufig und in grossen Massen vor. Ein derartiges Wasser nimmt einen unangenehmen Fisch- oder geraniumartigen Geruch an, welcher es zum Gebrauche untauglich macht. Wegen des in den Diatomeen enthaltenen grünlichbraunen Farbstoffs ist solches Wasser auch unbrauchbar für Papierfabriken und Wäschereien. Die Diatomaceen entwickeln sich nicht in ruhigem stehenden Wasser, dagegen sehr kräftig in lebhaft bewegtem oder herabstürzendem Wasser, welches eine starke Zufuhr von Luft und Nitraten hat. — Syngeneticeen: Sie stehen auf der Grenze zwischen pflanzlichen und thierischen Organismen. Eine einzige Art, Uroglena, bewirkt Wasserverunreinigung, diese aber in stärkerem Maasse, als irgend ein anderer Organismus. Dieselbe findet sich in Neu-England und Indiana. Sie besteht aus kugelförmigen Kolonieen von 0,5 Durchmesser, die aus zahlreichen kleinen grünlichen Zellen zusammengesetzt sind. Ausserdem finden sich in einer solchen Kolonie eine Anzahl von Oeltröpfchen; durch dieses Oel wird dem Wasser ein höchst unangenehmer fischartiger, öliger Geschmack und Geruch mitgetheilt. Ueber die Natur dieses Oeles ist noch

nichts Näheres bekannt; es scheint dem Oel der Diatomeen und der blaugrünen Algen zu ähneln. Da die Kolonien leicht zerstörbar sind, und das Oel mechanisch an die Oberfläche des Wassers steigt, so kann man letzteres durch kräftiges Pumpen von dem Oel befreien. Die Uroglena vermehrt sich sehr schnell durch eigenthümliche Zelltheilung, ausserdem bildet sie Sporen. In Amerika gedeiht sie am besten bei niederen Temperaturen, während sie in Europa nur während der heissen Jahreszeit vorkommt; in letzterem Falle handelt es sich augenscheinlich um eine andere Art. Zu den Syngeneticeen scheinen auch die Algen Synura und Uvella zu gehören, von denen erstere dem Wasser einen Geruch nach frischen Gurken, letztere einen überaus unangenehmen säuerlichen Geschmack verleiht. —

Was die Reinigung der Wässer von diesen Algen anbelangt, so richtet sich dieselbe ganz nach den Lebens- und Wachsthumsbedingungen einer jeden Art; es ist in hohem Grade wünschenswerth, in dieser Beziehung noch wissenschaftliches Material zu sammeln. Andrerseits können allgemeine Maassregeln anempfohlen werden wie Entfernung der oberen Bodenschicht, Anlage neuer Reservoirs, Lichtabschluss vom Grundwasser u. s. w. Zum Schluss betont Verf. die Nothwendigkeit, bei Anlage einer Wasserversorgung neben der chemischen Untersuchung eine eingehende mikroskopische Prüfung des Wassers vorzunehmen, und zwar nicht nur in bakteriologischer Richtung, sondern auch in Bezug auf andere schädliche Organismen. *C. A. Neufeld.*

H. Dirksen und **Oscar Spitta:** Erwiderung auf G. Frank: Das Wasser der Spree innerhalb der Stadt Berlin im Jahre 1886 und im Jahre 1896 in bakteriologischer und chemischer Beziehung. — Zeitschr. Hyg. 1900, **33**, 363—371.

Frank (Zeitschr. Hyg. 1899, **32**, 187—204) stellt 5 Punkte zusammen, in denen er entgegengesetzter Ansicht ist, als die Verff. Da No. 3 und No. 5 wörtlich miteinander übereinstimmen und beide ausserdem in No. 1 und No. 2 enthalten sind, so bleiben nur 3 Schlussfolgerungen übrig. 1. Die Spree war im Jahre 1896 an der Oberbaumbrücke mit Bakterien reicher beladen als 1886. Diese Thatsache und die Gründe dafür hat Frank der Arbeit der Verff. entnommen, welche darin mit ihm einer Meinung sind. Verff. geben die von Frank ausgesprochene Möglichkeit der Verschmutzung der Oberspree durch Betheiligung der Drainwässer der nördlichen Rieselfelder für Regentage zu; dieser Einfluss ist aber in der Oberspree kaum zu erkennen. 2. Eine wesentliche Aenderung d. h. Besserung der Spree in bakteriologischer Beziehung im Jahre 1896 gegenüber dem Jahre 1886 lässt sich nicht feststellen. 3. Verff. haben nie bestritten, dass das Wasser der Spree bei Sarcow im Jahre 1896 in allen Fällen weniger Keime enthielt als das Wasser an der Oberbaumbrücke, da der Keimgehalt an letzterer im Jahre 1896 von vornherein ein viel höherer war als 1886. Verff. sehen keinen zwingenden Grund dafür, dass diese Erscheinung mit einer geringeren Verunreinigung der Spree in und unterhalb Berlins zusammenhängt, zumal die letzten beiden Punkte für sie nicht erwiesen sind. Die Einflüsse der Kanalabgänge und Nothauslässe werden nach ihrer Meinung von Frank überschätzt. Trügen diese wirklich die Hauptschuld, so hätten die wichtigen, erst nach Abschluss der Frank'schen Arbeit fertig gewordenen, Arbeiten, wie die Anlage von steinernen Ufermauern, die Beseitigung der Schlammmassen durch Ausbaggerung, im gleichen Sinne bessernd wirken müssen. Verff. haben nach Allem keinen Anlass, von ihren Schlussfolgerungen auch nur eine zurückzunehmen oder zu modificiren. *C. A. Neufeld.*

H. Causse: Ueber das verdorbene Brunnenwasser der Stadttheile la Guillotière und les Brotteaux in Lyon. — Compt. rend. 1900, **130**, 579—581; Chem. Centrbl. 1900, II, 732. Vergl. auch das Referat S. 852!

Verf. konnte in Brunnenwasser, welches mehrfach Typhus mit theilweise tödtlichem Ausgang hervorgerufen hatte, Cystin nachweisen. Wasser, welches letzteres enthält, giebt mit dem Chlormerkurat des p-diazosulfonsauren Natriums eine orangegelbe Färbung, deren Intensität dem Gehalte an Cystin proportional ist. Die Färbung wird bei Einwirkung von schwefliger Säure schwächer. 25 Liter eines solchen Wassers, welches mit dem genannten Salze eine starke Färbung gab, wurden mit 400 ccm gesättigten Barytwassers, welche 5 g Kalk enthielten, versetzt. Der manchmal erst nach 48 Stunden sich absetzende Niederschlag wurde nach dem Waschen mit reiner 1%-iger Kalilauge unter Einleiten eines Wasserstoffstromes 2 Stunden erhitzt und der beim Filtriren des Reaktionsproduktes erhaltene Rückstand nochmals mit Kalilauge behandelt. Die Filtrate wurden vereinigt. Dieselben sind eine alkalische Lösung von Eisencystinat, $C_3H_5NO_2SFe$. Beim Eindampfen von 25—30 ccm dieser Lösung, Aufnehmen des Verdampfungsrückstandes in Wasser und Neutralisiren mit Essigsäure scheidet sich das Cystin in regelmässigen, hexagonalen Tafeln aus. *C. A. Neufeld.*

S. W. Schidlowski: Ueber die Verunreinigung des Wassers der Wolga durch den Transport von Naphta. — Protokoll d. Sitz. d. Gesellsch. zur Wahr. d. Volksgesundheit zu St. Petersburg v. 11./23. Jan. 1900; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 77.

Eine Regierungskommission hat im verflossenen Sommer die Strecke von Nishni-Nowgorod bis Astrachan befahren. Das Wasser auf derselben ist trübe, mit einem Häutchen, welches in verschiedenen Farben schillert, bedeckt, besonders stark natürlich an Stellen, wo Naphta-Tankschiffe stehen. In Zarizyn soll zeitweise so viel Naphta im Wasser vorhanden sein, dass die Fische den Geschmack darnach annahmen (?). Auf der Strecke wurden Wasserproben in verschiedenen Tiefen, sowie Grundproben und Erde der Ufer genommen, die auf ihren Gehalt an Naphta untersucht wurden. Die Arbeiten der Kommission ergaben folgende Schlussfolgerung: Die Untersuchungen stellen die Schädlichkeit der Naphta für Pflanzen, Insekten, Thiere und Menschen fest, sowie eine faktische Verunreinigung des Flusswassers durch Naphtaprodukte. Die mehr oder weniger schädliche Aeusserung erfolgt durch die Ständigkeit und den Grad der Verunreinigung. Obgleich die Oberfläche des Wasserlaufes der Wolga von Nishni bis Astrachan eine gewaltige ist, sind die Verunreinigungen durch Trübung des Wassers und ölige Flecken auf demselben deutlich. Die Verunreinigung ist nicht nur auf die Oberfläche des Wassers beschränkt, sondern es kann durch die Bewegung desselben und Lösung der Naphta auch das ganze Flussbett verunreinigt werden, was auf die Vermehrung und das Leben der Fische einen nachtheiligen Einfluss hat. Durch beständig hinzukommende Mengen von Naphta wird die Verunreinigung mit jedem Jahr grösser. Unverzügliche Schutzmaassregeln sind daher nicht nur für den Flusslauf der Wolga, sondern auch für andere Flüsse dringend geboten, sowohl vom allgemeinen hygienischen Standpunkt, als auch der Fischzucht wegen. *C. A. Neufeld.*

A. P. Dianin: Nachweis von Naphta im Wolgawasser. — Protokoll der Sitzung d. Vereins z. Wahrung der Volksgesundheit. 11./23. Januar 1900; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 77.

Die Reaktion beruht auf dem Verhalten der Naphta gegen Schwefelsäure. Wird destillirte farblose Naphta mit konc. Schwefelsäure gemischt und erhitzt, so färbt sich

die Mischung anfangs gelb, geht dann in Orange, Rosa und zum Schluss in Braun über. Die Reaktion wird auf folgende Weise erhalten: Naphta wird mit 20 Theilen reiner konc. Schwefelsäure geschüttelt und 6—12 Stunden in einen Trockenschrank gestellt. An der Luft treten alsdann die Farbenerscheinungen auf, welche, je nach der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit, 10—12 Stunden, sogar Tage lang bestehen bleiben. Zum Schluss bleibt eine blaue Färbung zurück. Der chemische Körper, der diese Erscheinung bedingt, ist unbekannt. Eine Reihe von Versuchen aber zeigte, dass der Körper in allen Destillationsfraktionen der Naphta enthalten ist, mit Ausnahme der letzten schwersten, am meisten in den ersten Destillationsantheilen. Wird die Naphta zuerst mit alkoholischem Aetzkali und dann mit Schwefelsäure behandelt, so wird die Reaktion entweder gar nicht oder nur schwach erhalten; der Körper wird durch alkoholische Lauge zerstört oder verflüchtigt sich mit Alkohol. Das Destillat der Wasserproben hatte ein sehr dünnes Häutchen an der Oberfläche, welches, unter dem Mikroskop gesehen, aus mikroskopischen Tröpfchen bestand. Wird das Wasser mit Aether ausgeschüttelt und letzterer verdunstet, so erhält man im Rückstand die Farbenreaktion. Die Reaktion allein dürfte noch kein positiver Nachweis sein, andere Nebenumstände müssen aber mit in Betracht gezogen werden. *C. A. Neufeld.*

G. Popp: Natürliches Mineralwasser. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1900, **6**, 124—127.

In den Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker (Heft II, S. 182) werden die Mineralwässer in 4 Gruppen getheilt: 1. natürliche unveränderte, 2. durch Ausscheiden einzelner Stoffe veränderte, 3. durch Vermehrung vorhandener Bestandtheile veränderte, 4. nachgeahmte (künstliche) Mineralwässer. Dadurch ist dem Einzelbeurtheiler überlassen, ob er die nur sub 1 oder aber auch die sub 2 und 3 genannten Wässer als natürliche gelten lassen will. Verf. hat eine grosse Reihe der halbnatürlichen rheinischen, nassauischen und Harzer Fabrikate neben künstlichem Selterswasser und mehreren natürlichen kohlensauren Tafelwässern verglichen und machte dabei folgende Beobachtungen: Die natürlichen, stark kohlensaueren Mineralwässer schieden die Kohlensäure beim Ausgiessen in das Glas in gleichmässigen kleinen Bläschen erst allmählich aus. Dieselben beschlugen die Glaswände wie mit einem feinen Thau, schmeckten schwach prickelnd und adstringirend, aber nicht sauer, und liessen den eigenthümlichen Mineralcharakter deutlich wahrnehmen. Die halbnatürlichen, mit Kohlensäure stark übersättigten Mineralwässer entbanden dagegen die Kohlensäure mehr explosiv. Die Gasblasen waren grösser, stiegen rasch an die Oberfläche und setzten sich nicht so gleichmässig thauartig an die Glasfläche. Die meisten derartigen Wässer zeigten keinen Mineralgeschmack, sondern sie schmeckten salzig oder nur nach Kohlensäure und einige empyreumatisch. Die Proben von künstlichem Mineralwasser unterschieden sich kaum von den erwähnten Halbfabrikaten. Es ist hieraus ersichtlich, dass in dem unveränderten natürlich-kohlensauren Mineralwasser die Kohlensäure fester gebunden ist, als in dem mit Luft in Berührung gewesenen und in seinen Mineralbestandtheilen veränderten Wasser. Die mit den sog. Halbfabrikaten vorgenommenen Manipulationen kennzeichnen diese Wässer gegenüber dem Naturprodukte als Fabrikate und lassen sie in vielen Fällen als minderwerthig erscheinen. Man ist berechtigt anzunehmen, dass mit der Entziehung von Stoffen einerseits und dem Zusatz von Salzen andrerseits der ionale Zustand eines Mineralwassers geändert wird, also auch der innere und physiologische Werth des Wassers ein anderer wird. — Weiterhin hat Verf. die Beobachtung gemacht, dass die Halbfabrikate stets mehr

oder weniger Mikroorganismen enthalten, die während der oft wochenlangen Behandlung aus der Luft, aus Geräthen und Salzen in das Wasser gelangten, während die besseren natürlichen Mineralwässer keimfrei sind. — Aus allen Erwägungen geht hervor, dass den Halbfabrikaten nicht die Eigenschaften der natürlichen Mineralwässer eigen sind, sondern dass dieselben durch das Fabrikationsverfahren eine Verschlechterung erfahren haben. Die Bezeichnung eines Halbfabrikates als natürliches Mineralwasser aus einer bestimmten Quelle involvirt demnach ein Vergehen gegen § 10 des Nahrungsmittelgesetzes (Täuschung durch Verschweigung einer Verschlechterung durch Entnehmen oder Zusatz von Stoffen). Verf. fordert daher, den Begriff „natürliches Mineralwasser" dahin zu definiren, dass unter „natürlichem" Mineralwasser nur solches Wasser zu verstehen ist, das ohne willkürliche Veränderung seiner Mineralbestandtheile so in Flaschen oder Krüge gefüllt wird, wie es die Mineralquelle liefert. Alle anderen Mineralwässer sind ihrer Herstellungsweise entsprechend zu bezeichnen. *C. A. Neufeld.*

Christomanos: Ueber künstliches Eis. Vortrag auf dem vierten internationalen Kongresse für angewandte Chemie Paris 1900. — Revue générale des sciences pures et appliquées vom 27. Juli 1900. S. 9.

Christomanos hat gefunden, dass sich bei der Eisbildung sowohl die organischen wie die anorganischen Verunreinigungen des Wassers wie auch die Mikroben in der Mitte des Eisblockes ansammeln. Für die Chloride gilt dies indessen nur bei sehr raschem Gefrieren. Trübes und leicht zerbröckelndes Eis ist stets als verdächtig anzusehen und sollte zu Genusszwecken keine Verwendung finden. *C. Mai.*

J. C. A. Simon Thomas: Die flüssige Kohlensäure des Handels. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 386—388.

Die flüssige Kohlensäure des Handels wird auf vier verschiedene Weisen fabrikmässig hergestellt: nämlich aus der natürlichen Kohlensäure, welche in verschiedenen vulkanischen Gegenden der Erde entströmt; aus Karbonaten, wie Magnesit und Kalkstein; durch Verbrennung von Koks, nach dem Verfahren von Ozouf; aus der Kohlensäure, welche bei der Gährung entsteht. Verf. untersuchte Flaschen flüssiger Kohlensäure, die den ersten drei Verfahren entstammte. Die nach dem vierten bereitete scheint bisher auf dem europäischen Kontinent noch nicht im Handel zu sein. — Der Gang der Untersuchung war im Allgemeinen folgender: Zunächst wurde qualitativ geprüft, ob das ausströmende Gas in Natronlauge nicht lösliche Gase enthielt, und eventuell welcher Natur dieselben waren. Dann wurde das Gas während einiger Stunden durch Jod-Jodkaliumlösung geleitet, um auf Schwefligsäure, durch sauere Bleiacetatlösung, um auf Schwefelwasserstoff zu prüfen, und nach dem Verfahren von Grünhut durch konc. Schwefelsäure und durch sauere und alkalische Kaliumpermanganatlösung, um organische Verunreinigungen aufzufinden. Sämmtliche drei Prüfungen ergaben übrigens in keinem Falle ein positives Resultat. — Zur quantitativen Analyse wurde durch Auffangen über Quecksilber in einer Messröhre und Absorption der Kohlensäure durch Natronlauge die Menge des in N.-Natronlauge unlöslichen Gases bestimmt. Die Wasserbestimmung wurde wie bei der Elementaranalyse ausgeführt. Die Resultate der Untersuchung sind folgende:

Flasche	Ursprung der Kohlensäure	Wassergehalt	Gehalt an in N.-Natronlauge unlösl. Gasen	Natur des Gases
I.	Aus Koks nach d. Verfahren von Ozouf	0,07 %	2,0 Vol.-%	Luft.
II.	Natürliche	0,10 -	0,8 -	Luft.
III.	Aus Magnesit	0,13 -	4,0 -	Kohlenoxyd.
IV.	Künstlich bereitet (ohne nähere Angaben)	0,03 -	3,4 -	Kohlenoxyd.
V.	Aus kohlensäurehaltigen Gesteinen . .	0,17 -	5,7 -	Luft.

Die Menge der Kohlensäure in den Flaschen und die Rückstände betrugen:

Flasche	Inhalt	Rückstand	Natur des Rückstandes
I.	10,0 kg	0,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.
II.	10,3 -	520,0 g	517 g Wasser und 3 g Eisenoxyd.
III.	10,1 -	1,0 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.
IV.	8,0 -	nichts	—
V.	9,9 -	8,5 g	Wasser und Spur suspendirtes Eisenoxyd.

Im Allgemeinen ist demnach die Reinheit der flüssigen Kohlensäure des Handels eine recht gute. Nur erscheint das Vorkommen von Kohlenoxyd in dem aus Magnesit bereitetem Gase für viele Verwendungen (z. B. in den sehr begrenzten Räumen von Schiffen) bedenklich. Der hohe Wassergehalt bei der natürlichen Kohlensäure dürfte auf ein versehentliches Zurückbleiben von Spülwasser in den Flaschen zurückzuführen sein. *C. A. Neufeld.*

Otto Nebel: Schwefelwasser aus einer Quelle bei Tanto. — Pharm. Ztg. 1900, **45**, 385—386.

Abwasser.

F. Russig: Mittheilungen über ein neues Verfahren zur Verarbeitung und Verwerthung der Kanalwässer der Städte. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 126—129.

Vom volkswirthschaftlichen Standpunkt sind diejenigen Verfahren zur Beseitigung der Abwässer die besten, welche eine Wiedergewinnung der Abfallstoffe mit geringen Kosten ermöglichen in einer zu neuer Verwendung fähigen Form; wo das nicht angängig ist, bleibt die Beseitigung durch Fällung am rationellsten, während die Vernichtung der Verunreinigungen durch Oxydation am theuersten und unrationellsten ist. Theoretisch am richtigsten wäre, die Abwässer zu verdampfen und den Flussläufen nur als destillirtes Wasser zuzuführen, während die festen und gelösten Stoffe gewonnen werden. Für gewöhnlich würde dieses Verfahren an den grossen Kosten scheitern. Ein dem Apotheker H. Stitz in Halle patentirtes Verfahren hat anscheinend das Problem in befriedigender Weise gelöst; dasselbe beruht auf steter Wiedergewinnung der zur Verdampfung benöthigten Wärmemengen. Mit einem Kilogramm Dampf mittlerer Spannung soll es nach diesem Verfahren möglich sein, etwa 140 kg Wasser zu verdampfen.

Das Verfahren beruht (nach den Mittheilungen des Erfinders) darauf, dass das Kanalwasser in geschlossenen Kammern aus Stampfbeton unter Luftverdünnung durch Dampfheizung in Gasform übergeführt, und der verringerte Luftdruck durch einen

Dampfstrahl-Saugapparat erzeugt wird, welcher gleichzeitig den entstehenden Dampf abfängt, wobei sich der abgesaugte Dampf mit dem dem Strahlapparate zugeführten Dampf mischt. Diese Dämpfe werden in einer Rohrleitung den Heizkörpern, Rippenheizrohren zugeführt und in denselben wieder zu Wasser verdichtet. Die Rippenheizrohre vermitteln die Abgabe der Wärme des entstandenen und zugeführten Dampfes an das zu verarbeitende Wasser und die verdichteten Dämpfe fliessen aus den Rippenheizrohren als gereinigtes destillirtes Wasser aus. — Verf. theilt dann eingehend die technischen Einzelheiten des Verfahrens mit und erläutert dieselben durch Skizzen. Die Gesammtkosten einer Anlage, welche innerhalb 24 Stunden 20000 cbm Kanalwasser verarbeiten soll (berechnet für eine Stadt von etwa 100000 Einwohnern), werden vom Erfinder auf 720020 Mk. berechnet, wozu die Kosten für Grund und Boden hinzuzurechnen wären. Aus der Verwerthung bezw. dem Verkauf des gewonnenen Düngers berechnet der Erfinder einen verbleibenden Reingewinn. Nach Ansicht des Verf. scheint das Verfahren von Stitz dazu berufen zu sein, die Wiedergewinnung der Abfälle in brauchbarer Form und auf billigem Wege zu ermöglichen. *C. A. Neufeld.*

Luft.

Leonard P. Kinnicut und **Georg R. Sauford**: Die jodometrische Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenoxyd. — Journ. Americ. Chem. Soc. 1900, **22**, 14—18.

Die Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxyd kann man in 2 Klassen theilen, in diejenige, bei der Kohlenmonoxyhämoglobin gebildet wird, und in die, bei der das Oxyd zu Dioxyd oxydirt wird. Die Methoden der ersteren Klasse müssen sämmtlich als Abänderungen der von Hoppe-Seyler zuerst angegebenen Bestimmung angesehen werden (Zeitschr. analyt. Chem. 1864, **3**, 439). Von diesen Methoden, die auf Oxydation des Kohlenoxyds zu Dioxyd beruhen, sind diejenigen am brauchbarsten, die sich des Jodpentoxyds als Oxydationsmittel bedienen. Ditte zeigte bereits 1870 (Bull. Soc. Chim. 1870, **13**, 318), dass bei Temperaturen zwischen 150—200° Jodpentoxyd durch Kohlenoxyd zerlegt wird unter Bildung von freiem Jod und Kohlensäure, nach der Gleichung: $J_2O_5 + 5CO = J_2 + 5CO_2$. Diese Wahrnehmung Ditte's wurde zuerst von C. de la Harpe und Reverdine (Chem.-Ztg. 1888, **12**, 1726), ferner von Nicloux (Compt. rend. 1898, **126**, 746; diese Zeitschr. 1898, **1**, 656.) und Gautier (Compt. rend. 1898, **126**, 931; diese Zeitschr. 1898, **1**, 658.) zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd verwandt. Nicloux bestimmte das frei gewordene Jod kolorimetrisch in einer Chloroformlösung, während Gautier die Menge der gebildeten Kohlensäure mass. Die Verff. konnten nach keiner der beiden Methoden bei Bestimmungen kleiner Mengen Kohlenoxyd gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Dagegen gelang ihnen dies, wenn sie das bei der Oxydation frei gewordene Jod mit $^1/_{1000}$ Norm. Natriumthiosulfat titrirten. Die Verff. benutzten dabei die von Nicloux beschriebenen Apparate und brachten 25 g Jodpentoxyd in eine kleine U-Röhre. Diese befand sich in einem auf 150° gehaltenen Oelbad und war mit einer Wolff'schen Absorptionsröhre verbunden, die in Wasser gelöstes Kaliumjodid enthielt (0,5 g in 5 ccm). Um die zu untersuchende Luft vor ihrer Berührung mit Jodpentoxyd von reducirenden Verbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd) zu befreien, wurden der das Jodpentoxyd enthaltenden Röhre 2 andere U-Röhren vorgelegt, von denen die eine mit

Schwefelsäure, die andere mit Kalilauge beschickt war. Hierdurch wurde eine vollständige Absorption der reducirenden Gase erzielt. Bemerkt sei noch, dass Wasserstoff und Sumpfgas keinen Einfluss auf das Pentoxyd ausübten. Verff. waren im Stande, nach dieser Methode 0,025 ccm Kohlenoxyd in 1000 ccm Luft genau zu bestimmen. *Max Müller.*

Gebrauchsgegenstände.

Technische Fette und Oele, Seifen, Harze, Wachse.

W. E. Tistschenko: Untersuchung von Rennthiertalg. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 167.

Man hat erkannt, dass das Rennthier, welches im günstigsten Falle eine jährliche Vermehrungsziffer von 20 % aufweist, bei rationeller Zucht besonders durch sein Fett und sein Fell einen wichtigen Handelsartikel geben muss. Es hat sich ein Konsortium, „Nordische Gesellschaft für Rennthierzucht“, gebildet, mit der Absicht, die rationelle Zucht in die Hand zu nehmen. Man giebt sich der Hoffnung hin, einen grossen Theil des inländischen Bedarfes an Talg aus diesen Quellen zu decken. Der im St. Petersburger Universitätslaboratorium untersuchte Rennthiertalg gab folgende Konstanten: Schmelzpunkt 48°, Titer 45,73, Jodzahl 35,8, Verseifungszahl 194,7; er enthielt 60 % Stearinsäure, 38,5 % Oleïnsäure und 1,5 % Palmitinsäure. — Es steht dieses Fett dem Hammeltalg am nächsten, nach einmaligem Schmelzen und Filtriren resultirte beim Erstarren eine sehr saubere, weisse Masse. *A. Hasterlik.*

W. Lippert: Ueber den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Oele. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, 133—138.

Nach den Beobachtungen Wegers trocknen Blei- und Bleimanganfirnisse in feuchter Luft schneller, Manganfirnisse dagegen langsamer als in trockener. Verf. unternahm es, eine Reihe von Versuchen zur Klärung dieser Frage anzustellen. Als lufttrockener Raum diente ein Scheibler'scher Exsikkator (Fig. 40) in der in der Figur angedeuteten Weise.

Durch den Seitentubus trat die vorher zweimal mittelst Schwefelsäure und einmal durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Luft ein und passirte dann noch einmal die am Boden des Exsikkators befindliche starke Schicht Phosphorsäureanhydrid, um dann nach Durchstreichen des Exsikkators durch die obere Oeffnung in die Saugvorrichtung, die ihrerseits von dem Exsikkator durch eine Woulf'sche Flasche mit Schwefelsäure getrennt war, abgesaugt zu werden. Die Glastafel, auf die der Firniss gestrichen werden sollte, wurde jedesmal etwa 24 Stunden vor Anstellung des Versuches im Exsikkator getrocknet, und nach dem Bestreichen sofort gewogen und dann vorsichtig auf das Porzellangestell gelegt. Hierauf wurde sofort trockene Luft eingeleitet. Das Ergebniss der Versuche war, dass im trockenen Raume die stark manganhaltigen Firnisse — neue ebenso wie alte — sowohl ein schnelles Antrocknen, als auch schnelles Austrocknen zeigen.

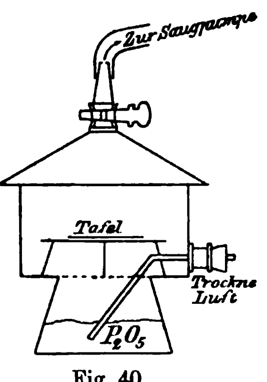


Fig. 40.

Auffallend ist ferner der Unterschied zwischen der in einem Firniss befindlichen Manganmenge und dem Feuchtigkeits-Zustande der Atmosphäre. Je reicher ein Firniss

an Mangan ist, desto schneller findet das Trocknen im trockenen Raume statt, und je ärmer ein Firniss an Mangan ist, desto schneller erfolgt das Trocknen im feuchten Raume. Manganarm ist ein Firniss mit einem Gehalt von 0,05% Mangan, die Manganfirnisse des Handels enthalten ca. 0,2% Mangan. *A. Hasterlik.*

K. Charitschkoff: Zur Frage der Verfälschung von Firnissen. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1900, **7**, 1—2.

In russischen Firnissen konnte Verf. zweimal eine Verfälschung mit Solaröl nachweisen, die sich bis zu 10% erstreckte. Solche Firnisse waren in ihrer Trockenfähigkeit ganz bedeutend herabgedrückt, so dass das Eintrocknen auf einer Glasplatte erst nach 5 Tagen beendet war und die erhaltene Schicht überdies weich blieb. Proben so verfälschter Firnisse zeigten überdies ein niedriges spec. Gew. 0,9217—0,9227; echte Firnisse zeigen ein spec. Gew. von 0,939—0,940. Die Jodzahl schwankt zwischen 130 bis 140, nur in einem Falle, wo es sich um einen Zusatz von ungekochtem Oele handelte, stieg die Jodzahl auf 150.

Zum Nachweis von Harzöl wird empfohlen, den Firniss in einer Kältemischung auf 5—6° C. abzukühlen, es scheide sich sodann das Harzöl als kompakter Niederschlag ab. Die Anwendung dieser Ausfriermethode giebt nach Verf. keine brauchbaren Resultate. Zum Nachweis von Kolophonium empfiehlt man, den Firniss mit 70%-igem Alkohol zu behandeln. Beträgt die ausgezogene Masse mehr als 2,5%, so ist der Firniss als mit Kolophonium versetzt anzusehen. Nach vergleichenden Versuchen kommt Verf. zu dem Schlusse, einen Firniss nur dann mit Kolophonium verfälscht zu betrachten, wenn er mehr als 3,5% in Alkohol löslicher Substanz enthält. Gegenüber in Firniss gelöstem Harzöl verhält sich der Alkohol nicht so charakteristisch wie bei Kolophonium. Wohl kann man mit Hülfe von Alkohol qualitativ Harzöl in Firniss nachweisen, wenn er in beträchtlicherer Menge vorhanden ist. Für die Untersuchung von Firnissen sind konventionelle Methoden nach dem heutigen Stand der Wissenschaft unentbehrlich. *A. Hasterlik.*

F. Jean: Gehaltsbestimmung des Glycerins in den Fetten und Seifen. — Rev. chim. ind. 1900, **11**, 34; Chem. Ztg. 1900, **24**, Rep. 73.

Zur Gehaltsbestimmung des Glycerins in Waschseife oder Schmierseife löst Verf. 10 g der Seife in heissem Wasser und fällt die Seifenlösung durch conc. Zinksulfatlösung, welche er vorsichtig so lange zugiebt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Hierauf wird die unlösliche Zink-Seife abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden mit 10 Tropfen Schwefelsäure versetzt und in einem Kolben auf dem Sandbade abgedampft. Wenn nur noch 2—3 ccm Flüssigkeit im Kolben vorhanden sind, führt man die Bestimmung des Glycerins nach dem Verfahren von Laborde aus. Zu diesem Zweck giebt man in den Kolben 5—6 ccm conc. Schwefelsäure und schliesst den Kolben mit einem Gummistopfen. Dieser trägt ein offenes Rohr von 50 cm Höhe. Man erhitzt auf dem Sandbade bis gegen 150° C. Die Masse wird schwarz und entwickelt weisse Dämpfe von Wasser und schwefliger Säure, die Temperatur steigt bis gegen 200° und hält sich ungefähr auf dieser Höhe. Wenn die verkohlte Masse auf der Säure schwimmende Klümpchen bildet, entfernt man das Feuer, lässt erkalten, giebt in den Kolben 5 ccm zur Hälfte verdünnte Salzsäure und erhitzt von Neuem auf dem Sandbade, bis wiederum weisse Dämpfe auftreten. Nach dem Erkalten giesst man ungefähr 100 ccm

Wasser in den Kolben, erhitzt zum Kochen und filtrirt durch ein glattes Filter. Die zurückbleibende Kohle wäscht man zur Entfernung der Säure mit kochendem Wasser aus. Hierauf durchstösst man das Filter, spült mit heissem Wasser die Kohle in eine gewogene Platinschale, giebt einige Tropfen Ammoniak hinzu und verdampft den Ueberschuss an Wasser im Ofen oder auf dem Sandbade. Der trockene Rückstand wird bis nahe zur Rothgluth erhitzt und dann gewogen. Das Gewicht der erhaltenen Kohle giebt mit 2,56 multiplicirt das Gewicht des Glycerins. — Um das Glycerin in einem Oele, Talg oder Fett zu bestimmen, verseift man 10 g mit Natriumhydrat und Alkohol, nimmt die trockene Seife mit Wasser auf und führt die Gehaltsbestimmung des Glycerins nach dem eben beschriebenen Verfahren aus. *A. Hasterlik.*

Franz Freyer: Die Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen. — Oester. Chem. Ztg. 1900, **3**, 25—26.

Mit dem Namen Glycerinseifen werden im Handel gewöhnlich alle durchscheinenden Toiletteseifen bezeichnet, auch wenn dieselben kein Glycerin als Füllmaterial enthalten. Die für den Orient gefertigten Seifen enthalten fast durchwegs Rohrzucker statt Glycerin, da nach Angabe der Fabrikanten die mit Zucker hergestellten Seifen eine höhere Temperatur gut vertragen ohne Flüssigkeit auszuschwitzen, was bei den wirklichen Glycerinseifen nicht der Fall ist. Der Rohrzuckergehalt bewegt sich zwischen 10—15%. Aus finanztechnischen Gründen ergab sich das Bedürfniss nach einer leicht ausführbaren Methode. Als solche erwies sich die polarimetrische Bestimmung unter Berücksichtigung des eventuellen Vorhandenseins von Stärkezucker und Dextrin. Verf. beschreibt das Verfahren wie folgt: Man löst 16,28 g Seife (entsprechend $^1/_4$ des Normalgewichtes für 250 ccm) in ca. 50—100 ccm Wasser auf dem Wasserbade und versetzt die heisse Lösung unter starkem Umrühren mit 10%-iger Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse. Man verbraucht ca. 40 ccm davon und erkennt die beendete Ausfällung leicht an dem Aufhören der Schaumbildung beim Umrühren. Man filtrirt die Masse unter erschöpfendem Auswaschen mit heissem Wasser ab, bringt das Filtrat auf 250 ccm und polarisirt. Bei dem grossen Volumen des Barytniederschlages reicht man mit dieser Flüssigkeitsmenge schwer aus; man muss also entweder eindampfen oder man muss, nachdem man 250 ccm Filtrat erhalten hat, das weitere Waschwasser auf ein bestimmtes Volumen bringen und eine Drehung zur ersten addiren. Am besten ist es, wenn man Flüssigkeit sammt Niederschlag in einen Kolben von 250 ccm bringt und das Volumen des Barytniederschlages zu 10 ccm annehmend auf 260 auffüllt. Man begeht dabei keinen grossen Fehler. Das klare Filtrat kann direkt polarisirt werden. Zur weiteren Untersuchung prüft man das Filtrat mit Fehling'scher Lösung qualitativ auf das Vorhandensein von reducirendem Zucker. Ferner invertirt man 50 ccm mit 5 ccm Salzsäure (1.125) durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 70°. Die nach dem Abkühlen auf 20° C. polarisirte invertirte Lösung muss eine Linksdrehung zeigen, welche unter Berücksichtigung der Verdünnung durch die Salzsäure mit der vor der Inversion gefundenen Rechtsdrehung in Uebereinstimmung steht. Theoretisch soll einer Rechtsdrehung von 100 nach der Inversion eine Linksdrehung von 31,7 entsprechen, man findet jedoch in Wirklichkeit immer eine geringe Drehung zwischen 25—30. Man wird daher nur dann auf die Anwesenheit von Dextrin resp. Stärkezucker schliessen, wenn die Linksdrehung erheblich weniger als 31 auf 100 Rechtsdrehung beträgt. *A. Hasterlik.*

A. C. Geitel und G. van der Want: Ueber das Japanwachs. — Journ. prakt. Chem. 1900, [N. F.], **61**, 151—156.

Verff. untersuchten mehrere Kuchen möglichst reiner hellfarbiger Handelswaare, die mit den charakteristischen weissen Auswitterungen überzogen waren. Die einzelnen Werthe zeigten folgende Schwankungen: Säurezahlen 21,7—32,6; Verseifungszahlen 217,5—237,5; Jodzahlen 8,3—8,5; unverseifbare Bestandtheile 1,48—1,63%. Ferner betrugen in 2 Mustern: Die Gesammtfettsäuren 96,58 und 95,92%; die unlöslichen Fettsäuren 90,62 und 90,66%; die löslichen Fettsäuren 5,96 und 4,66%. Die löslichen Fettsäuren besassen schmalzähnliche Konsistenz und gaben schwer lösliche Baryum- und Calciumsalze. Die Säurezahl derselben betrug 345,2, das mittlere Mol.-Gewicht 162,0. Das Kupfersalz lieferte 32,3% CuO. (Korksaurem Kupfer würden 33,6% CuO entsprechen.) Dieses Fettsäuregemenge scheint sich theilweise durch die bei der Bleichung Verwendung findenden starken Oxydationsmittel zu bilden. In der Seife des Japanwachses wurde ferner Glycerin nachgewiesen. Es liegt somit kein eigentliches Wachs, sondern ein Talg vor. Die unlöslichen Fettsäuren ergaben folgende Werthe: Säurezahl 212,2—215,7; Mol.-Gewicht 262—263; Jodzahl 10,6. Schon Eberhardt (Inaug.-Diss. Strassburg 1888) hatte unter den unlöslichen Fettsäuren eine der Oxalsäurereihe angehörige Fettsäure von der Formel $C_{18}H_{36}(COOH)_2$ vermuthet. Geitel und van der Want gelang es nun aus dem Fettsäuregemisch eine Fettsäure zu isoliren, die als Japansäure bezeichnet wurde. Dieselbe bildet aus Alkohol und Chloroform krystallisirt weisse Blättchen, die bei 117,7—117,9° schmelzen. Jod wurde nur in Spuren aufgenommen. Die Säure war also gesättigt. Die nach verschiedenen Methoden vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass die Eberhardt'sche Formel zu verwerfen ist, da der Japansäure die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ zukommt. Bei 115—120° lässt sich die Säure ohne Gewichtsverlust trocknen, bei höherer Temperatur tritt zunächst Wasser- und schliesslich Kohlensäure-Abspaltung ein. Dieser Process erklärt sich wie folgt:

$$C_{20}H_{40}(COOH)_2 = C_{20}H_{40}(CO)_2O + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_{20}CO \\ | \\ C_{10}H_{20}CO \end{matrix} \Big> O = \begin{matrix} C_{10}H_{20} \\ | \\ C_{10}H_{20} \end{matrix} \Big> CO + CO_2.$$

Dieses Keton zeigt einen Schmelzpunkt von 82—83° und gleicht in der Zusammensetzung (81,81% Kohlenstoff und 12,97% Wasserstoff) dem auch von Eberhardt isolirten Körper. Die Japansäure dürfte demnach der Bernsteinsäurereihe angehören. Schliesslich wurden noch Versuche angestellt, die in Erfahrung bringen sollten, in welcher Form die Japansäure im Japanwachs vorkommt. Nach den Ergebnissen derselben ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass im Japanwachs ein Glycerid aus 1 Mol. Japansäure und 1 Mol. Palmitinsäure vorliegt, da diesem eine Aetherzahl von 253,4 zukommen würde, während aus Japanwachs durch Entfernung der freien Säuren mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol eine wachsartige Substanz erhalten wurde, welche einen Schmelzpunkt von 43—45° und die Aetherzahl 252,6 zeigte. *A. Juckenack.*

G. Bornemann: Die Entwickelung der Fett-Industrie im 19. Jahrhundert. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1900, **7**, 41—45 und 65—68.

Patente.

Otto Hering in Berlin: Verfahren zur Darstellung basischer Oele. D.R.P. 102533 vom 4. Februar 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 355.

Den Gegenstand der Erfindung bildet die Herstellung eines stets wirksamen Rostschutz-

mittels durch Auflösung solcher Substanzen in Oel, die demselben ausgesprochene basische Eigenschaften verleiben. Zu diesem Zwecke werden Mineralöle oder fette Oele mit Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt oder es werden in ihnen organische Basen gelöst. Für die Praxis empfiehlt sich eine Kombination der beiden Methoden dahin, dass die Oele mit organischen Basen versetzt und dann noch mit Ammoniakgas gesättigt werden. Der Vorzug des neuen Rostschutzmittels besteht darin, dass es keine Feuchtigkeit enthält und ausserdem aus solchen Substanzen zusammengesetzt ist, die im Stande sind, bereits vorhandene Ursachen zur Rostbildung zu beseitigen.

Gustav Gartzke in London: Schmiermittel. D.R.P. 102 459 vom 30. April 1898. — Patentbl. 1899, **20**, 355.

Das neue Schmiermittel wird in der Weise hergestellt, dass Eisenglanz mit Mineralöl oder thierischem Fett gemischt wird. Das Schmiermittel hat den Vorzug, dass der Eisenglimmer nicht zerrieben werden kann und in Folge der Beweglichkeit und Verschiebbarkeit eine gleichmässige Schmierschicht gebildet wird.

Carl Schmidt in Magdeburg-Buckau: Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bezw. Lanoglycerin andererseits. D.R.P. 107 732 vom 26. Februar 1897. — Patentbl. 1900, **21**, 194. (Zusatz zum Patente 99 502 vom 29. Juli 1896; Patentbl. 1898, **19**, 816).

Destillirtes Wollfett oder beliebige Fraktionen desselben werden mit alkoholischen Alkalien behandelt, wobei der grösste Theil der Fettsäuren in Lösung geht, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abscheidet, welches die unverseifbaren Substanzen enthält.

Die Seifenlösung wird abgezogen, durch Destillation von Alkohol befreit und für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten auf Seifen oder Fettsäuren verarbeitet. Das ungelöst gebliebene Oel wird durch weitere Behandlung mit alkoholischen Alkalien von etwa noch vorhandenen Fettsäuren befreit und der Rückstand in Aether, Benzin oder dergl. gelöst. Man kann auch so verfahren, dass das mit alkoholischen Alkalien behandelte Oel mehrfach mit Chlorcalciumlösung und heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Filtriren, Centrifugiren oder auf anderem mechanischen Wege von etwa suspendirten Seifen befreit wird.

Antoine Badoil und **Paul Graziani** in Marseille: Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels für Leder u. dergl. D.R.P. 112 339 von 3. Juni 1899. — Patentbl. 1900, **21**, 992.

Das Verfahren besteht darin, dass Flachsstengel zunächst längere Zeit mit Seifenwasser bei einer Temperatur von 70—80° ausgelaugt und dann nach Zusatz von 3 l Salzsäure auf 1000 l Lauge bei einer Temperatur von 60° weiter behandelt werden. Die von den Faserstoffen getrennte Lauge wird sodann an der Luft oder im Vakuum so lange eingedampft, bis als Rückstand ein weicher Teig verbleibt. Dieser Teig soll sich allein oder mit Oleïn vermischt vorzüglich zum Schmieren von Leder eignen. *A. Oelker.*

Geheimmittel.

Aufrecht: Untersuchungen neuerer Arzneimittel u. s. w. — Pharm. Ztg. 1900, **45**, 558.

Taeschner's Pertussin, von E. Taeschner in Berlin, als Mittel gegen Keuchhusten, Asthma und dergl. empfohlen, ist eine bräunliche, neutral reagirende, syrupartige Flüssigkeit von süssem, hinterher bitterem Geschmack und aromatischem, thymianartigem Geruch. Sie enthält 50,68% Trockensubstanz, 49,32% flüchtige Stoffe und 0,65% Asche. Die Trockensubstanz besteht hauptsächlich aus Rohrzucker, die

flüchtigen Substanzen aus 14,8 Alkohol, 34,4 Wasser und 0,2 ätherischem Oel. Die Asche enthält 0,5 Bromnatrium neben geringen Mengen Kali, Kalk, Chlor und Phosphorsäure. Das Mittel ist daher wahrscheinlich zusammengesetzt aus 0,5 Bromnatrium, 25 Thymiantinktur, 75 einfachem Syrup und 0,2 Thymianöl.

Chokolade für Diabetiker ist zusammengesetzt aus 500 Kakaopulver, 200 Lävulose, 280 Weizenmehl, 5 Saccharin, 15 aromatischen Stoffen. Sie enthält 10,07 Stickstoffsubstanz, 25,47 Fett, 25,19 Stärke und Cellulose, 14,54 sonstige stickstofffreie Substanz und 2,15 Asche.

Lipanin-Chokolade enthält 42,38% Fett, 8,07 Stickstoffsubstanz, 2,7 Stärke, 31,44 Zucker, 18,19 sonstige stickstofffreie Substanz, 0,68 Asche, sowie aromatische Stoffe, Vanillin, Perubalsam. *C. Mai.*

Heider's Gebirgskräuterthee enthält: Sassafrasholz 10, Süssholz 5, Huflattich 45, Lavendelblüthen 5, Sennesblätter 30, Lungenmoos 5.

(Pharm. Centralh. 1900, **41**, 451.) *C. Mai.*

Vitafer, Sauerstoff-Heilverfahren nach Dr. Oppermann in Berlin unter angeblicher Verwendung von Magnesiumsuperoxyd. Die von einer Gesellschaft m. b. H. vertriebenen Sauerstoffpräparate „Patentirtes Magnesiumsuperoxyd mit Milchzucker und Kakaobutter, Magnesiumsuperoxyd mit Brausepulver, sowie mit Milchzucker, Honig, Salmiak und Anisöl, Wundpulver, Wundsalbe" enthalten nach den Untersuchungen des chemischen Staatslaboratoriums in Bremen keine Spur aktiven Sauerstoff und kein Magnesiumsuperoxyd, sondern lediglich gebrannte Magnesia.

(Pharm. Ztg. 1900, **45**, 558.) *C. Mai.*

Fritz Westphal's Kräuterthee, Lichen islandic., Carragheen, Lichen Pulmon., Herb. Hepatic., Succ. Liquir. dep., Fruct. Anisi stell., Herb. Absinth. Fruct. Juniperi, Cort. Quercus, Rad. Consolid., Rhizom. Zingiber je 20; Malti 30 Theile.

Pagliano-Syrup enthält: Wasser 65,53, Alkohol 14,38, Süssholzsaft 16,79, Sennesblätter 2,63, Scammoniumharz 0,37, Jalapenharz 0,3.

Seebald's Haartinktur: Resorcin 4, Caramel 0,6, Ol. Citri 2,5, Bals. Peruvian. 1,5, Spiritus (80%) 92.

Vésicatoire liquide de Bidet wird erhalten durch Percolation von 50 g Kantharidenpulver mit einer Mischung von je 50 g Aether und Essigäther, Abdampfen auf 75 g und Vermischen mit 25 g Collodium elasticum.

(Pharm. Post 1900, **33**, 408.) *C. Mai.*

Mittel gegen Schwindsucht, von einem Privatlehrer angepriesen, bestand aus einer mit wenig Zucker versetzten schwachen Abkochung von Brustthee; Preis einer Flasche von 300 g = 1 Mk.

Haarfärbemittel war eine mit Schwefel und Glycerin versetzte Bleiacetatlösung.

Fleischkonservirungsflüssigkeit stellte eine Lösung von Natriumsulfit neben wenig -sulfat vor, mit einem Gehalt von 5,9% schwefliger Säure (SO_2).

(Jahresbericht 1899—1900 des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona, S. 23.) *C. Mai.*

Pulver gegen Wassersucht, von einer norddeutschen Apotheke für 5 Mark versandt, bestand aus Kümmel-, Fenchel-, Wachholder- und Petersilienfrüchten, Hollunderblüthen, Meerzwiebel und Kreide; Werth 60—80 Pfg.

Bandwurmmittel, bestand aus Kupferoxyd, Arekanuss und Zuckerpulver; Preis 4 Mk., Werth 1 Mk.

Mittel gegen Ungeziefer war Weizenmehl mit Euphorbiumharz vermischt.

Formelin, Hilfsmittel für die Bäckerei, von Kuhlmann und Havemann in Hamburg, ist feingemahlenes Malz.

Katharein zur Reinigung von Bierdruckapparaten, ist kaustische Soda, die zum 10-fachen Preis verkauft wird.

(Bericht 1898—1900 des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D.)

C. Mai.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Fleisch und Fleischwaaren.

Preussen. Rechtsprechung. Urtheil des Kammergerichts, Mehlzusatz zu Wurst betr. Vom 31. Mai 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 97.

Eine Polizei-Verordnung, welche den Mehlzusatz zu Wurst verbietet, ist rechtsgiltig, denn sie ist materiell durch § 6 des Gesetzes über die Polizeiverwaltung vom 11. März 1850 begründet und steht andererseits mit dem Nahrungsmittelgesetz, dessen Motive den Erlass landesgesetzlicher Bestimmungen über die in den §§ 5 und 6 bezeichneten Gegenstände ausdrücklich vorsehen, nicht im Widerspruch. Sie enthält auch keine unzulässige Beschränkung der Gewerbefreiheit, sondern beschränkt vielmehr im öffentlichen Interesse nur die Art der Ausübung des Gewerbebetriebes.

Milch und Käse.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Urtheil des Reichsgerichts, Verkauf von gewöhnlicher Vollmilch als Kindermilch betr. Vom 21. April 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 113*—114*.

In einer Molkerei-Genossenschaft war regelmässig gewöhnliche Vollmilch zu einem höheren Preise als Kindermilch verkauft worden, so dass letztere sich von der gewöhnlichen Milch lediglich durch die Etikette und den höheren Preis unterschied. Dagegen war als erwiesen erachtet worden, dass als Kindermilch allgemein diejenige Milch angesehen wird, die besonders sorgfältig behandelt wird und von Kühen stammt, die besonders gute, insbesondere nur Trockenfütterung erhalten und in Bezug auf ihren Gesundheitszustand einer besonderen ärztlichen Kontrolle unterstehen. Die gegen eine Verurtheilung wegen Betrugs eingelegte Revision wurde vom Reichsgericht verworfen. Die Abnehmer der Milch hätten eine minderwerthige Waare erhalten, wenn sie dieselbe Milch, welche überall für 0,20 M. pro Liter verkauft würde, um deshalb mit 0,30 M. bezahlt hätten, weil sie die mehrwerthige Eigenschaft der Kindermilch hätte haben sollen. Nicht durch den Verkauf derselben Milch zu verschiedenen Preisen sei die Vermögensbeschädigung herbeigeführt, sondern dadurch, dass die Angeklagten denen, die thatsächlich einen höheren Preis gezahlt, die falsche Thatsache vorgespiegelt hätten, dass die von ihnen gekaufte Milch die mehrwerthige Kindermilch sei.

Preussen. Rechtsprechung. Urtheil des Oberlandesgerichts zu Köln, betr. Verkauf zusammengegossener Milchreste als Vollmilch. Vom 14. Oktober 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, 5, 101*.

Der Begriff der Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes ist vom Vorderrichter keineswegs verkannt, wenn dieser bei der als Vollmilch verkauften Milch davon ausgeht, dass eine Verfälschung auch dann vorliegen könne, wenn eine Qualitätsverschlechterung eines Nahrungsmittels ohne Zusatz fremder Stoffe zum Zwecke der Täuschung bewirkt wird,

so durch Zusammengiessen gleichnamiger, ursprünglich gleichartiger, in der Folge aber durch irgend welche Einwirkung in ihrer normalen Beschaffenheit wesentlich veränderter und somit verschlechterter Stoffe, so dass das als normal verkaufte Nahrungsmittel nicht diejenigen Eigenschaften bietet, welche die Abnehmer bei reellem Geschäftsverkehr zu erwarten berechtigt sind. Der Entscheidung des Vorderrichters lag die Feststellung zu Grunde, dass die zusammengegossenen Reste von Milch aus den Verkaufsgefässen naturgemäss fettärmer sind und nicht mehr Vollmilch darstellen. Der Angeklagte hätte bei Anwendung der ihm als Milchhändler obliegenden Aufmerksamkeit diese Qualitätsverschlechterung erkennen können und habe daher fahrlässig gehandelt.

Baden. Rechtsprechung. Urtheil des Oberlandesgerichts zu Karlsruhe, fahrlässiges Feilhalten verfälschter Milch betr. Vom 14. Juni 1897. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. Beil. 1900, **5**, 105*.

Der Angeklagte war wegen Feilhaltens einer von seinem ständigen Milchlieferanten bezogenen Milch, welche das vorgeschriebene spec. Gew., aber einen um 0,26% hinter der Norm von 2,4% zurückbleibenden Fettgehalt zeigte, aus § 11 NMG. verurtheilt worden, weil die Milch von vornherein kein gutes Aussehen gehabt und hinsichtlich ihrer Beschaffenheit hätte Zweifel erregen müssen. Seine Revision wurde vom Oberlandesgericht für begründet erachtet. Der Vorderrichter habe nicht festgestellt, worin das nicht gute Aussehen der Milch bestanden, in welcher Hinsicht es von dem Aussehen normaler Milch abgewichen, zu welchen Zweifeln es Veranlassung gegeben habe, und welche Untersuchung der Angeklagte hätte vornehmen müssen. Zur Annahme einer Uebertretung des § 11 genüge aber nicht, dass in irgend einer Richtung ein Verschulden vorliege, vielmehr müsse dasselbe kausal zum eingetretenen Erfolge, in diesem Falle zum Feilhalten entrahmter Milch, sein. Es müsse also gegebenenfalls das Feilhalten der entrahmten Milch auf einem Verschulden beruhen, und der Angeklagte hätte in der Lage gewesen sein müssen, bei Anwendung der nach den Umständen gebotenen Vorsicht diesen Mangel der Milch zu erkennen. Der Anlass zu einer Untersuchung der Milch sei in ihrem Aussehen gefunden, aber es sei nicht festgestellt, dass und warum dieses Aussehen den Schluss auf die stattgehabte Entrahmung gerechtfertigt habe. Die Fahrlässigkeit sei mithin in einem nicht kausalen Verhalten des Angeklagten erblickt worden, und damit fehle es an einem nothwendigen Thatbestandsmerkmal der Fahrlässigkeit.

Butter, Speisefette und Oele.

Deutsches Reich. Rundschreiben des Reichskanzlers, den Verkehr mit Margarine betr. Vom 6. April 1900. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 811.

Wiederholt sind von Polizeibehörden Flachgefässe (Teller), die als Unterlagen für Margarine in Verkaufsräumen dienten, beanstandet worden, weil die Art und Weise, in der der gemäss § 2 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 zu verwendende rothe Streifen auf der oberen Randfläche der Gefässe angebracht war, als vorschriftswidrig im Sinne der Bekanntmachung vom 4. Juli 1897 betrachtet wurde. Den Forderungen der letzteren kann in Folge der Form der gedachten Unterlagen nicht genau entsprochen werden. Daraus folgt aber nicht, dass deren Gebrauch hat ausgeschlossen werden sollen, vielmehr mangelt es an einer Bestimmung über die Art ihrer Kennzeichnung lediglich deshalb, weil sie nicht als Gefässe im Sinne des genannten Gesetzes zu betrachten sind; auch andere Unterlagen, z. B. aus Papier oder Holz, sind nicht verboten. Gegen eine Beanstandung solcher Unterlagen sprechen auch Gesundheits- und Reinlichkeitsrücksichten. Ausserdem wird die Erkennbarkeit der Waare als Margarine dadurch ausreichend gewahrt, dass der rothe Streifen, wenn er bandförmig um die ganze obere Randfläche des Gefässes gezogen ist, deutlich sichtbar ist und beim Gebrauch kaum verdeckt werden kann, sowie dass die darauf liegende Waare die charakteristische Würfelform trägt.

Den Landräthen, Magistraten und Bürgermeisterämtern in Sachsen-Meiningen ist dieses Rundschreiben durch Erlass des Staatsministeriums, Abth. des Innern, vom 12. April 1900 (s. ebenda) zur Beachtung mitgetheilt worden.

Sachsen-Altenburg. Runderlass des Ministeriums, Abth. des Innern, den Verkehr mit Butter pp. betr. Vom 7. März 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 909.

Die Polizeibehörden werden veranlasst, die über die Trennung der Geschäftsräume für Butter und Margarine veröffentlichten Grundsätze (Vergl. diese Zeitschr. 1898, **1**, 291) sich bei der Ueberwachung des Vollzuges des Gesetzes vom 15. Juni 1897 zur Richtschnur dienen zu lassen und dieser Ueberwachung besondere Sorgfalt zuzuwenden.

Eine Bekanntmachung desselben Ministeriums vom 17. Oktober 1898 stimmt im Wesentlichen mit dem preussischen Erlass vom 7. November 1898 (Vergl. diese Zeitschr. 1899, **2**, 325) überein.

Belgien. Gesetz zur Unterdrückung der mittelst Margarine ausgeführten Verfälschungen. Vom 4. Mai 1900. — Recueil des lois pp. 1900, 448—455; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 863—864.

Butter ist nur das durch Buttern aus Milch oder Rahm abgeschiedene Fett mit oder ohne Zusatz von Gährungsmitteln, Farbstoffen oder Salz (Art. 1); zur Nahrung dienende, butterähnliche Fette werden als Margarine bezeichnet (Art. 2). Vermischen von Margarine mit Butter zum Zweck des Verkaufs ist verboten (Art. 3). Margarine darf nicht mehr als 10% Milchfett enthalten und muss mit unschädlichen, die sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der Margarine zu verändern ungeeigneten, durch Kgl. Erlass festzusetzenden Stoffen, welche sie leicht von Butter unterscheiden lassen, vermischt werden, ausser wenn die Fabrikate zur unmittelbaren Ausfuhr bestimmt sind und über die Art ihrer Herstellung ungefähre Angaben gemacht werden (Art. 4). Vorschriften über die Verpackung der aus den Fabriken und den Lagern der Grosskaufleute herausgehenden Margarine werden durch Kgl. Erlass festgesetzt. Die Gefässe müssen auf allen Seiten die 2 cm hohe Aufschrift „Margarine", Namen oder Firma und Wohnung des Fabrikanten oder Händlers tragen (Art. 5). Margarine und Butter dürfen in demselben Raume oder in mit einander anders als durch den öffentlichen Weg in Verbindung stehenden Räumen nicht verkauft oder feilgehalten werden. Händler oder Producenten von Butter dürfen Margarine nicht im Besitz haben oder in den für Butter bestimmten Verkaufs- und Lagerräumen durch dritte Personen aufbewahren lassen. Gleichzeitiger Transport von Butter und Margarine ist verboten (Art. 6). Die zum Verkauf, zur Vorbereitung für den Verkauf, zum Feilhalten oder Lagern von Margarine dienenden Räume, alle zum Vertrieb von Margarine dienenden Wagen müssen die 20 cm hohe deutliche Aufschrift „Verkauf von Margarine" tragen. Auf Märkten darf Margarine nur an besonderen, mindestens 25 m von den Butterverkaufsstellen entfernten Plätzen feilgeboten werden (Art. 7). Gefässe und Verpackungen, in denen Margarine feilgeboten, zum Verkauf oder zur Lieferung aufbewahrt wird, müssen die deutliche 2 cm hohe Aufschrift „Margarine" tragen. Margarinebrote müssen Würfelform haben und eine das Wort „Margarine", Namen oder Firma des Fabrikanten oder Verkäufers enthaltende Aufschrift tragen, falls diese Angaben sich nicht schon auf der Umhüllung finden (Art. 8). Die gleiche Aufschrift und die Wohnung des Verkäufers in 2 cm hoher Schrift muss auf den im Kleinhandel gelieferten oder versandten Gefässen oder Verpackungen enthalten sein (Art. 9). Butter, deren Eigenschaften von denen gewöhnlicher reiner Butter wesentlich abweichen, ohne dass eine Verfälschung oder tiefgreifende Veränderung sicher festgestellt werden kann, darf weder verkauft, noch feilgeboten werden. Die Festsetzung der physikalischen und chemischen Merkmale solcher Waare bleibt vorbehalten (Art. 10).

Mehl und Backwaaren.

Sachsen-Altenburg. Runderlass des Ministeriums, Abth. des Innern, Verfälschung von Weizenmehl durch Beimischung von Maismehl betr. Vom 7. Juli 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 909.

Im Hinblick auf Nachrichten, denen zufolge in Amerika das Weizenmehl in ausgedehntem Umfange durch Beimischung des billigeren und entsprechend minderwerthigeren Maismehls verfälscht wird, erscheint es geboten, den betrügerischen Verkehr mit solchem Mischmehl thunlichst zu verhindern. Die Landrathsämter und Stadträthe werden daher zu verschärfter Kontrolle und etwaigem strengen Einschreiten veranlasst.

Wurzelgewächse, Gemüse etc.

Oesterreich. Ministerial-Verordnung, betr. die Zulassung von Kupferverbindungen bei der Konservirung von Gemüsen. Vom 15. Dezember 1899. — R.-G.-Bl. 1899, 1059; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 325.

Das Ministerium des Innern kann die Herstellung von Gemüsekonserven im Fabrikbetriebe mit einem Kupfergehalte bis zu 55 mg in einem Kilogramme Gesammtkonservenmasse unter fallweise hinsichtlich der Ueberwachung des Betriebes zu bestimmenden Vorsichtsmaassregeln gestatten. Gemüsekonserven mit höherem Kupfergehalte sind vom Verkehr ausgeschlossen.

Wein.

Italien. Gesetz zur Bekämpfung des Betruges bei der Weinbereitung und dem Weinhandel. Vom 25. März 1900. Gazz. uffic. 1900, 1297; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 580—581.

Als Nicht-Naturweine sind, abgesehen von Weinen, welche mit von frischen oder schwach getrockneten Trauben verschiedenen Stoffen bereitet sind, die aus getrockneten Trauben, sowie die durch Mischung mit jenen oder mit Hülfe der in der Ausführungsverordnung genannten Stoffe bereiteten Weine anzusehen (Art. 1). Die Herstellung von Nicht-Naturweinen zum Zweck des Verkaufs und der Handel mit ihnen ist verboten (Art. 2). Wer mit Wein Handel treibt oder ihn verkauft, hat auf Aufforderung der Präfectur oder der Finanzbeamten gegen Zahlung des üblichen Kaufpreises davon Proben zu liefern (Art. 3). Die landwirthschaftlichen Stationen, die staatlichen agrikultur-chemischen und die städtischen chemischen Laboratorien sind verpflichtet, Analysen verdächtiger Weine gegen Bezahlung zu machen (Art. 4). Ausländische Weine sind von zollfreier Niederlage ausgeschlossen und dürfen im Inlande nicht vermischt oder verschnitten werden. Ausländische Weine mit Bezeichnungen auf den Gefässen, welche sie als italienisches Erzeugniss hinstellen, werden eingezogen (Art. 7).

Bier.

Oesterreich. Ministerial-Verordnung, betr. die Verwendung von Surrogaten statt Hopfens bei der Biererzeugung. Vom 2. April 1900. — RGBl. 1900, **106**; Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 760.

Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von bierähnlichen Getränken, bei deren Erzeugung Surrogate von Hopfen oder Hopfenextrakte verwandt wurden, unter einer anderen Bezeichnung als einer solchen, aus welcher diese Verwendung ersichtlich ist, wird verboten.

Hefe.

Baden. Verfügung des Ministers des Innern vom 3. August 1899. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, **24**, 439—440.

Die Bezirksämter sollen dem Vertriebe von Presshefe ihre Aufmerksamkeit zuwenden, gegebenenfalls auch Proben der Hefe erheben und den zuständigen Lebensmittelprüfungsanstalten zur Untersuchung einsenden. *A. Würzburg.*

Berichte über die Thätigkeit von Untersuchungsämtern etc.

Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes Bielefeld für die Zeit vom 1. Januar 1899 bis 31. December 1899. Erstattet von Dr. **Ernst Treue,** Vorstand des Untersuchungsamtes, approb. Nahrungsmittelchemiker und Gerichtschemiker.

Im Jahre 1899 wurden 4183 Gegenstände untersucht und 153 = 3,6% davon beanstandet. Davon waren 772 (130) von Behörden und 3411 (23) von Privaten veranlasst.

Es wurden u. A. untersucht: 4 Bier (1), 145 Butter (65), 43 Fleischwaaren (12), 7 Käse, 35 Margarine (1), 3577 Milch (40), 5 Oel, 6 Oleomargarin, 2 Presshefe (2), 7 Wein, 16 Schweinefett, 221 Wasser (22), 1 Kakao, 3 Essig, 1 Mehl, 12 Suppenwürze.

Butter: Als nicht marktfähig wird eine Butter bezeichnet, wenn sie weniger als 80% Fett und mehr als 15% Wasser und 3% Kochsalz enthält. Als verdorben gelten diejenigen Proben, die bei mehr als 8 Säuregraden deutlich ranzigen Geruch und Geschmack erkennen lassen. Der höchste beobachtete Wassergehalt betrug 29,36%. Verfälschungen mit Margarine kamen wiederholt vor.

Zucker: 2 Proben enthielten 5,25 bezw. 2,67% Borax.

Bier: Von 4 Proben enthielten 1 Salicylsäure und 2 Saccharin.

Presshefe: 2 Proben enthielten 15% Stärke. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1899. Erstattet von Dr. **Adolf Beythien,** Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Im Jahre 1899 wurden 1856 Untersuchungen ausgeführt, die zu 605 (33%) Beanstandungen führten und von denen 1698 vom Rath der Stadt Dresden, 14 von Gerichten und sonstigen Behörden und 144 von Privaten veranlasst waren.

Es wurden u. A. untersucht: 160 Bier (beanstandet 5), 31 Brod (1), 34 Brunnenwasser (14), 181 Butter (35), 2 Essig, 17 Fleisch, 4 Himbeersyrup (3), 38 Honig (7), 4 Käse, 4 Kakao (1), 23 Margarine (1), 110 Mehl (71), 579 Milch (295), 7 Schweineschmalz, 130 Thee, 5 Wein, 4 Zuckerwaaren, 100 Wurst (57), 115 Gebrauchsgegenstände (32).

Bier war mit Rohrzucker oder Saccharin versetzt.

Butter war durch Wasser bis 24%, durch Margarine bis 80% verfälscht oder verdorben.

Himbeersyrup bestand aus Stärkesyrup, Weinsäure, Himbeeressenz und Theerfarbstoff.

Honig war mit Rohrzucker verfälscht.

Wurst: Von 30 Cervelatwürsten waren 17 gefärbt, und zwar 5 mit Carmin und 12 mit Theerfarben.

Gebrauchsgegenstände: Von 65 Konservenbüchsen enthielten 11 beträchtliche Mengen eingedrungenen Lothes mit 44,7 bis 65,14% Blei. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg während des Jahres **1899.** Erstattet von dem Vorstande der Anstalt Inspektor **H. Schlegel.**

Von den 2350 Untersuchungsgegenständen waren 9 von Gerichten, 2206 vom Stadtmagistrat, 3 von sonstigen Behörden und 132 von Privaten übergeben worden. Hiervon mussten 222 = 9,4% beanstandet werden.

Es wurden u. A. untersucht: 32 Fleisch und Wurst (8 beanstandet), 495 Milch (95), 28 Butter (3), 163 Butterschmalz (1), 27 Margarine, 93 Schweineschmalz, 92 Käse (2), 4 Rinderfett, 127 Mehl (1), 65 Wein (4), 191 Essig (12), 3 Honig, 8 Brauselimonaden (1), 2 Mineralwasser (2), 158 Gewürze (1), 202 Wasser (65), 54 Metallgeräthe (17), 318 Farbsteine (3).

Fleischwaaren: 2 Dauerwürste waren gefärbt, 2 Hackfleischproben enthielten 0,036 bis 0,075% schweflige Säure. Eine als Rindfleisch bezeichnete Probe erwies sich als Pferdefleisch.

Butter: Einmal wurde Schmelzmargarine ohne Sesamöl als Butterschmalz verkauft.

Conserven: Sämmtliche 5 Proben enthielten Zinn in Mengen von 0,023 bis 0,357 im kg.

Limonaden: Sämmtliche 8 Proben waren mit Theerfarben gefärbt, eine war saccharinhaltig.

Der Bericht enthält eine Beschreibung und 2 Grundrisse der neuen Räume der Untersuchungsanstalt, sowie mehrere Tabellen über die Ergebnisse der Milch- und Bieruntersuchungen. *C. Mai.*

Jahresbericht des Pforzheimer städtischen Untersuchungslaboratoriums für das Jahr **1899**, von Dr. **von Roehl,** Vorstand der städtischen Lebensmittelprüfungsanstalt Pforzheim.

Im Berichtsjahre wurden 393 Gegenstände untersucht und davon 92 = 23,4% beanstandet.

Es wurden u. A. untersucht: 4 Bier (3), 25 Butter (3), 2 Fleisch (1), 10 Gewürze (3), 18 Hefe (13), 3 Honig, 8 Margarine (3), 132 Milch (35), 6 Schweinefett, 2 Speiseöl, 26 Wasser (2), 22 Wurst (4), 17 Zucker (1), 32 Gebrauchsgegenstände (8).

Butter: Eine Probe enthielt 32% Wasser.

Margarine: Eine Probe besass einen Gehalt an Butterfett, der die durch das Reichsgesetz bestimmte Grenze überstieg.

Presshefe: Von 18 Proben enthielten 13 Kartoffelmehl bis 25%.

Ausserdem wurden 1161 Untersuchungen für das städtische Gaswerk ausgeführt. *C. Mai.*

Geschäftsbericht des Stadtrathes der Stadt Zürich 1899. Gesundheits- und Landwirthschaftswesen.

Neben Mitheilungen über das Gesundheitswesen im Allgemeinen enthält der Bericht Angaben über die Lebensmittelkontrolle, insbesondere die Fleischbeschau und die Thätigkeit des städtischen Laboratoriums.

Die Zahl der hierselbst untersuchten Gegenstände betrug 11 071. Hiervon waren veranlasst von städtischen Verwaltungen 10 147, von anderen Behörden 46, von Privaten 878. Im Ganzen wurden von 9035 Gegenständen, bei denen eine Beanstandung in Frage kam, 677 = 7,5% beanstandet.

Es wurden u. A. untersucht: 3118 Milch (beanstandet in Procenten 2,9), 3110 Wein (9,8), 1663 Wasser (9,8), 1081 Fleischwaaren (4,0), 545 Butter und Speisefette (8,1), 310 Essig (31,7), 254 Limonaden u. s. w. (9,4), 188 Gewürze (10,6), 113 Honig (0,9), 85 Bier (7,1), 91 sonstige Lebensmittel (27,5).

Mit dem 1. April 1899 wurde am städtischen Laboratorium das System der Vorprüfungen eingeführt, das jedem Einwohner ermöglicht, gegen Entrichtung einer Gebühr von 2 Fr. solche Gegenstände, deren Verkauf dem Lebensmittelpolizeigesetz unterstellt ist, untersuchen zu lassen. Von dieser Einrichtung, deren Zweck dahin geht, den Kleinhändlern und Privaten die Kontrolle der von ihnen ver- oder gekauften Lebensmittel zu erleichtern, wurde bis jetzt in 70 Fällen Gebrauch gemacht. *C. Mai.*

Bericht über die Thätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereines für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ungar. Monarchie für die Zeit vom 1. Mai 1899 bis 30. April 1900. Von dem Direktor Regierungsrath **Friedrich Strohmer.**

Im Berichtsjahre wurden 6296 Honoraranalysen ausgeführt. Es wurden u. A. untersucht 4244 Rohzucker und Sandzucker, 707 Melassen und Osmosewässer, 6 Füllmassen, 84 Betriebsspodien, 34 Spodiumabfälle und Rohmaterial zur Düngerfabrikation, 249 Rüben, 55 Rübensamen, 703 Düngemittel, 84 Futtermittel, 6 Wasser, 36 Nahrungsmittel.

Der Bericht enthält ferner Mittheilungen über die wissenschaftliche und litterarische Thätigkeit der Station, sowie zahlreiche tabellarische Angaben von Untersuchungsergebnissen. *C. Mai.*

Schluss der Redaktion am 25. November 1900.

Autoren-Register.

C.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

R.

T.

U.

V.

W.

Z.

Sach-Register.

H.

N.

O.

Berichtigungen.

Ausser den Berichtigungen auf S. 304 sind noch folgende nachzutragen:

S. 376	Zeile	23	von oben	lies	Dieterich	statt Dietrich.
- 563	-	21	- -	-	Saft	statt Rest.
- 563	-	12	- unten	-	Hefenrasse	statt Hefenmasse.
- 566	-	9	- oben	-	1,3 %	statt 1,0 %.
- 568	-	4	- -	-	Sitz	statt Salz.
- 569	-	8	- unten	-	Sulfonal	statt Sulfonat.
- 572	-	13	- oben	-	intra-	statt extra-.
- 572	-	26	- -	-	eigentlichen	statt organischen.
- 572	-	3	- unten	-	Kahmhaut	statt Rahmhaut.
- 573	-	17	- -	-	Aenderungen	statt Gliederungen.
- 575	-	20	- oben	-	Weinhefenrassen	statt Weinhefenwasser.
- 578	-	22	- -	-	Sukrase	statt Sukkose.

- 657 - 14 - oben muss die Formel des Vanillins (COH; OCH_3; OH) statt (COH; OH; OCH_3) heissen.

- 730 letzte Zeile lies Barillé statt Bouillé.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. A. Bömer in Münster i. W.
Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.